ESTUDO QUÍMICO DE LEGUMINOSAS BRASILEIRAS

Tipuana tipu

Andira legalis

Dalbergia riparia

Dalbergia inundata

Tese

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

Maria Elita Leite de Almeida

dezembro de 1973

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

A meu pai,

à memória de minha mãe

e a meu esposo.

A autora deseja expressar sinceros agradecimentos

à Professora Alaide Braga de Oliveira que a iniciou no campo da pesquisa, na Universidade Federal de Pernambuco, orientando-a com esmero, fator que considera primordial à sua carreira;

aos colegas que trabalham em Química de Produtos Naturais, na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pelo incentivo e apoio que sempre lhe deram;

à colega Maria Iracema Machado Madruga da Universidade Federal do Ceará, pela colaboração prestada na identificação de açúcares;

à Comissão Central de Pesquisas da Universidade Federal de Pernambuco e ao Conseho Nacional de Pesquisas, por bolsas de pós-gradução concedidas.

Í N D I C E

INTRODUCÃO 1

CAPÍTULO I - Estudo químico da *Tipuana tipu* ... 2

A planta e seus constituintes 3

Identificação de

sitosterol (Tt-1) 4

ácido esteárico (Tt-2) 5

formononetina (Tt-3) 5

Parte experimental 9

CAPÍTUL0 II - Estudo químico da *Andira legalis* .. 17

A planta e seus constituintes 18

Identificação de

sitosterol (A1-1) 19

andirina (A1-2) 20

Parte experimental 22

CAPÍTULO III - Estudo químico da *Dalbergia riparia* 27

A planta e seus constituintes 28

Identificação de

tectorigenina (Dr-1) 29

dalbergina (Dr-2) 35

7-hidroxi-6-metoxi-3',4'-metilenodioxi-isoflavona (Dr-3) 29

afromosina (Dr-4) 29

S-4-metoxidalbergiona (Dr-5) 36

caviunina (Dr-6) 29

(+)-3-hidroxi-9-metoxipterocarpano (Dr-7) . 37

7-O-glicosilcaviunina (Dr-8) 39

7-O-glicosiltectorigenina (Dr-9) 41

Parte experimental 84

CAPÍTULO IV - Estudo químico da *Dalbergia inundata* 106

A planta e seus constituintes 107

Identificação de

lupenona (Di-1) 108

ácido esteárico (Di-2) 109

S-4-metoxidalbergiona (Di-3) 109

lupeol (Di-4) 110

sitosterol e stigmasterol (Di-5) 111

caviunina (Di-6) 111

3'-O-metilorobol (Di-7) 112

formononetina (Di-8) 116

Parte experimental 127

RESUMO E CONCLUSÃO 137

BIBLIOGRAFIA 139

INTRODUÇÃO

Entre os grupos de vegetais representados no Brasil, destaca-se a família Leguminosae por seu elevado número de espécies arbóreas. Não é de admirar, assim, que muitas delas tenham encontrado aplicação. Na presente tese ocupamo-nos com algumas delas.

Os jacarandás, pertencentes ao gênero *Dalbergia*, estão sendo explorados desde a descoberta do continente Sul-Americano, por causa da beleza e da resistência ao apodrecimento do cerne de sua madeira. No intuito de caracterizar as substâncias que determinam essa imputrecibilidade, está o nosso grupo de trabalho empenhado desde vários anos (1) em estudos fitoquímicos do gênero. Contribuimos agora com o esclarecimento da composição química de mais duas espécies, *Dalbergia riparia* e *Dalbergia inundata*, ambas nativas da Amazônia.

O tipu (*Tipuana tipu*) é utilizado na arborização da cidade de Belo Horizonte e da Praça da República em Recife. Oferecemos a seguir a primeira visão da constituição química do seu alburno.

O naturalista Carlos Toledo Rizzini descobriu que o extrato etanólico do embrião da *Andira legalis* inibe poderosamente a germinação de sementes (2). Mesmo que o presente estudo não tenha fornecido indicações sobre o inibidor, contribuiu para o conhecimento químico desse fruto em geral.

CAPÍTULO I

Estudo químico da *Tipuana tipu*

A PLANTA E SEUS CONSTITUINTES

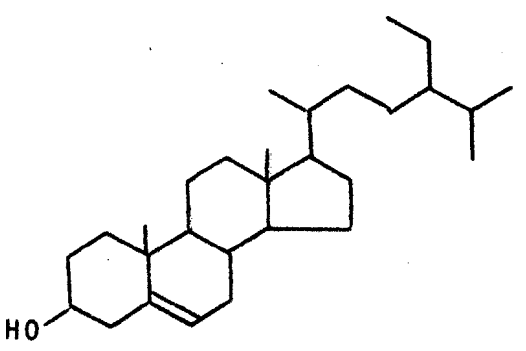
A *Tipuana tipu* Benth., antigamente conhecida como *Machaerium tipu* Benth., é uma árvore que atinge até 4 m de altura. É encontrada na Argentina fazendo parte da floresta da província de Tomina às margens do rio Pilcomaio e também na província de Tucumã, no vale Tipuana, muito conhecida pela beleza de suas árvores. É conhecida pelos habitantes da região como tipu (3).

O material usado para estudo foi coletado numa das praças de Belo Horizonte. O extrato benzênico do alburno fracionado por processos cromatográficos forneceu três substâncias denominadas Tt-1, Tt-2 e Tt-3.

IDENTIFICAÇÕES

Tt-1

O espectro no infravermelho e o p.f. revelaram tratar-se do sitosterol (1). Comparação direta com amostra autêntica confirmou essa identidade.



Tt -2

O espectro no infravermelho e o p.f. indicaram a possibilidade de estarmos diante do ácido esteárico (II). Foi feita comparação direta com uma amostra autêntica, através do p.f. misto e espectros no infravermelho, confirmando essa identificação.

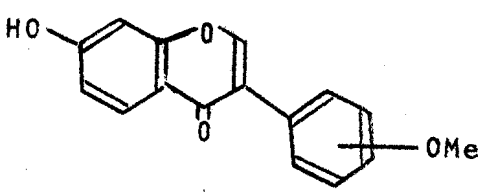
$CH_3(CH_2)_{16}COOH$

II

Tt-3

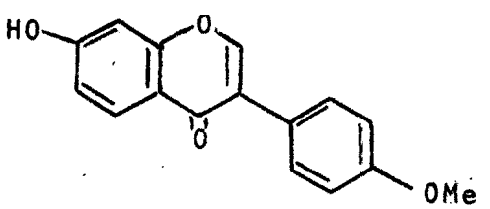
Tanto os espectros no infravermelho (Fig.1) como no ultravioleta mostraram a possibilidade de se tratar de uma isoflavona. Dos aditivos empregados na obtenção do espectro no ultravioleta (ver parte experimental) somente o hidróxido de sódio e o acetato de sódio acarretaram deslocamento batocrômico dos máximos de absorção, indicando a presença de hidroxila fenólica e a sua localização na posição 7, considerando o esqueleto isoflavônico.

O espectro de massa, revelou um peso molecular igual a 268 unidades o que corresponde a uma monohidroxi-monometoxi-isoflavona. Os picos de m/e 136 e m/e 132 (ver parte experimental) correspondentes a fragmentos provenientes de um processo do tipo retro Diels-AIder, no espectrômetro de massa confirmaram a localização da hidroxila no anel A e possibilitaram localizar a metoxila no anel B do esqueleto isoflavônico. Resumindo esses dados foi possível escrever a fórmula parcial III.



III

Esses dados espectrais e o p.f. nos levaram a pensar na possibilldade de se tratar da formononetina (IV). A identificação foi confirmada por comparação direta através de P.f. misto e espectros no infravermelho de Tt-3, com uma a - mostra autêntica isolada de *Machaerium villosum* (1b).



IV

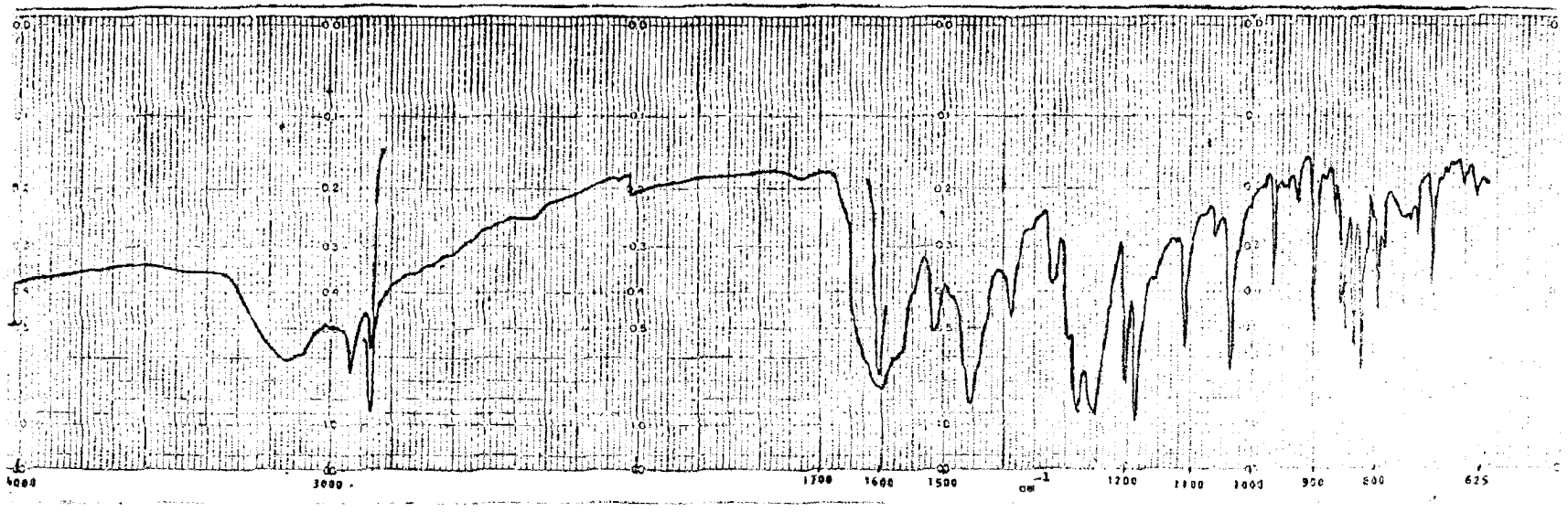


Fig. 1

Espectro no infravermelho da formanonetina (Tt-3), KBr

PARTE EXPERIMENTAL

Notas

1 - Para separações por cromatografia em coluna, utilizou-se Herck Kieselgel 0.05-0-20 mm e em camada delgada, Herck 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, NaOAc. $3H_2O$ em excesso, $AlCl_3.6H_2O$ em excesso, NaOAc. $3H_2O$ + H_3BO_3

4 - Os espectros no infravermelho foram obtidos em espectrofotômetros Infracora modelo 137 da Perkin-Elmer, existentes na Universidade Federal de Pernambuco e na Universi-

dade do Estado de São Paulo e modelo 257 da mesma firma, existente na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

5 - Os espectros de RMN foram registrados em espectrômetros da Varian, modelo HA-100, existente na Universidade de Sheffield, Inglaterra, por cortesia do Prof. W.D. Ollis; modelo Ha-GO-IL existente na Universidade Federal de Minas Gerais e modelo T-60 existente na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Os deslocamentos químicos foram anotados em unidades τ (ppm). Constantes de acoplamento (τ) foram dadas em Hz. Banda simples .....s, banda dupla .....d, banda múltipla .....m.

6 - Espectros de massa, foram executados no espectrômetro modelo MS-9 da A.E.I. por cortesia do Dr. C.P. Falshaw da Universidade de Sheffield.

7 - Curvas de dispersão ótica rotatória (DOR) 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 infravermelho.

Isolamento dos constituintes da *T. tipu*

Feita a coleta, o tronco foi descascado e a madeira separada em alburno e cerne. O alburno, depois de reduzido a pequenos fragmentos, foi submetido a moagem. O pó (5,0kg) foi extraído com benzeno em aparelho tipo Soxhelet. O solúvel foi concentrado obtendo-se o extrato benzênico (50 g).

O extrato benzênico do alburno (50 g), foi submetido a cromatografia em coluna, empregando-se sílica (1 kg) como adsorvente. Foram coletadas 298 frações de 250 ml cada, usando-se para a eluição hexano, benzeno, clorofórmio e metanol, nas seguintes proporções:

Solvente	Frações
Hexano	1-10
Hexano+benzeno (9:1)	11-25
Hexano+benzeno (1:1)	26-84
Hexano+benzeno (1:2)	85-114
Benzeno	115-130
Benzeno+clorofórmio (9:1)	131-145
Benzeno+clorofórmio (1:1)	146-168
Benzeno+clorofórmio (1:2)	169-180
Clorofórmio	181-226
Clorofórmio+metanol (9:1)	227-272
Clorofórmio+metanol (1:1)	273-280
Metanol	281-298

A análise comparativa dessa frações, por cromatografia em camada delgada de sílica, permitiu reuní-las em quatorze grupos, dos quais foram isoladas três substâncias.

Frações 1- 70 - este material (5,100 g) apresentava-se como óleo amarelado. Cromatografia em camada delgada de sílica mostrou a presença de constituintes fortemente fluorescentes ao infravermelho. Espectrometria no infravermelho indicou tratar-se de uma mistura de ésteres alifáticos, de pouco interesse para nós, razão pela qual esta fração não foi mais trabalhada.

Frações 87- 92 - material semi-sólido (1,05 g), cor amarelada, tratado com metanol houve deposição de cristais que foram separados e recristalizados em metanol e denominados Tt-2 (30 mg).

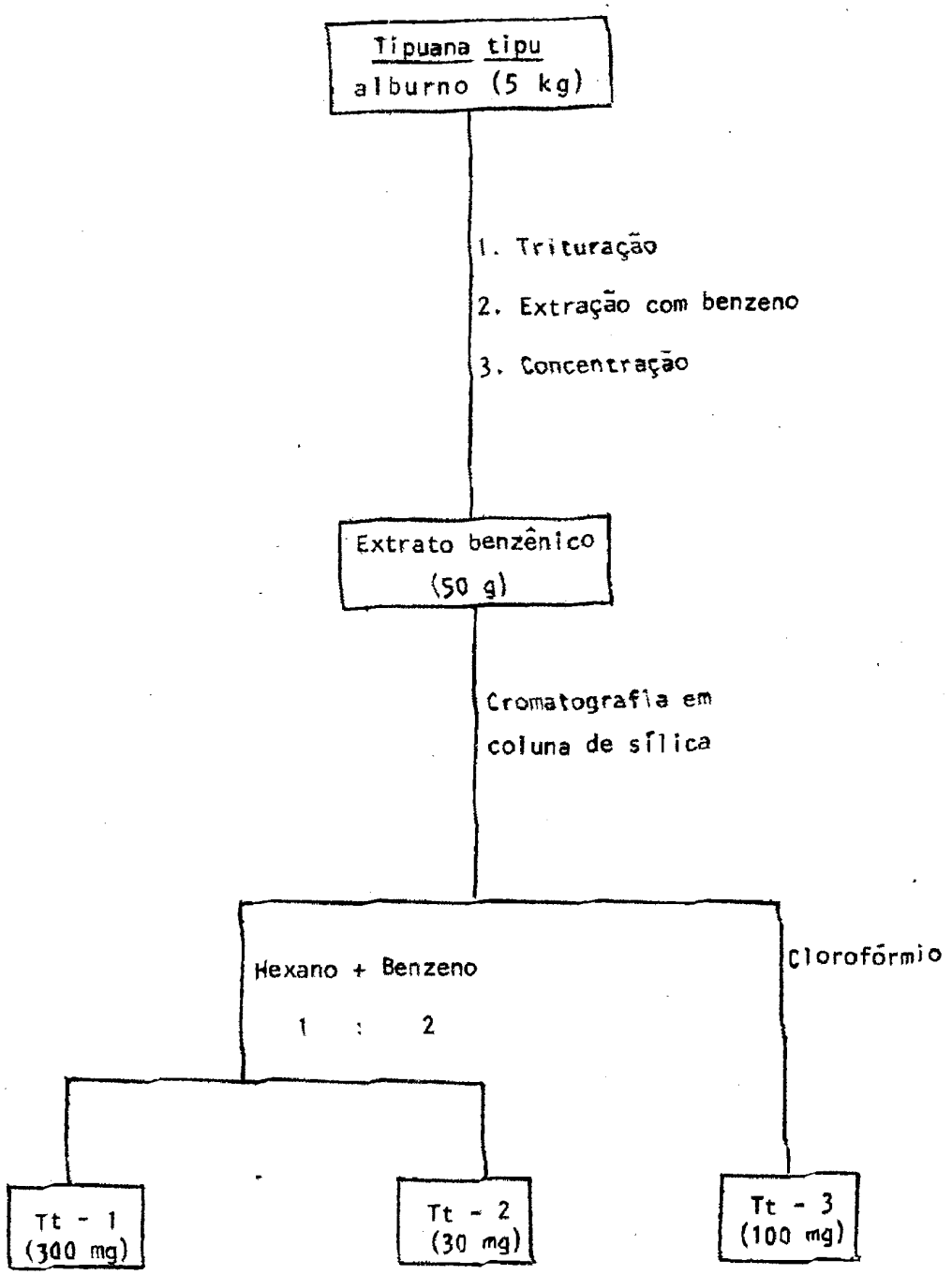
Frações 93-110 - estas frações combinadas, por recristalizações em éter de petróleo, forneceram 300 m de uma substância denominada Tt-1.

Frases 189-205 - material sólido (550 mg) de cor amarelada. Recristalizações sucessivas em metanol forneceram 100 mg de uma substância incolor denominada Tt-3.

As demais frações dessa coluna não forneceram substância pura.

O Esquema 1 resume as operações que conduziram ao isolamento das três substâncias do alburno da madeira da *Tipuana tipu*.

Esquema 1


Tipuana tipu
alburno (5 kg)
1. Trituração
2. Extração com benzeno
3. Concentração
Extrato benzênico
(50 g)
Cromatografia em
coluna de sílica
Hexano + Benzeno
1 : 2
Clorofórmio
Tt - 1
(300 mg)
Tt - 2
(30 mg)
Tt - 3
(100 mg)

Sitosterol

(Tt-1)

Cristais incolores; p.f. 139-142°C (éter de petróleo), lit. (1a.) 140-142°C; ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): inter al. 3500, 2980, 1480, 1390, 1060, 960, 835 e 795.

Ácido esteárico

(Tt-2)

Cristais incolores; p.f. 70-73°C (metanol), lit. (4) 70,I°C; $\upsilon_{máx}^{KBr}$ (cm^{-1}): inter al. 3400 2800; 1695 1490 1460, 1290, 1210, 1205, 1200, 900 e 720.

7-Hidroxi-4'-metoxi-isoflavona (formononetina)

(Tt-3)

Cristais incolores; p.f. 248-251°C (benzeno e metanol 9:1), lit. (1b) 235-237°C e 257-259°C (duplo); $\upsilon_{máx}^{KBr}$ (cm^{-1}): inter al. 3140, 1640, 1600, 1510, 1450, 1200, 1190, 1110, 1030, 900, 850, 830 e 780; λ_{max}^{EtOH} (nm): 250, 260 infl. 301 (ε resp. 20100, 19100 8700); $\lambda_{max}^{EtOH+NaOH}$ (nm); 260, 340 (ε resp. 23400, 9300); $\lambda_{max}^{EtOH+NaOH+HCl}$ (nm): regeneração da curva em EtOH; $\lambda_{max}^{EtOH+NaOAc}$ (nm): 260 340 (ε resp. 22500, 800); $\lambda_{max}^{EtOH+AlCl_3}$ (nm): não houve alteração; EM:

M^+ 268 (100%) m/e (%) 267 (20), 253 (16), 136 (6), 132 (82) 117 (22), 108 (11).

CAPÍTULO II

Estudo químico da *Andira legalis*

A PLANTA E SEUS CONSTITUINTES

Andira legails (Vell.) Tol. acha-se, na *Flora Brasiliensis*, sob o nome de *Andira stipulacea* Benth., o qual Toledo (1946) deu como sinônimo daquele por razão de prioridade. É uma árvore de 4,5 a 8 metros. Râmulos floríferos bastante grossos, córtice frequentemente suberoso. As folhas são densas sob as flores com pecíolo comum, medindo 15 a 45 cm. O fruto é glabro e elipsoide, medindo 6 a 11 x 6 a 10 cm, extremamente pardo de aspecto suberoso, o embrião é ovoide e chega a pesar 100 g. Ocorre nas areias da restinga da Guanabara e Estado do Rio (2, 3b).

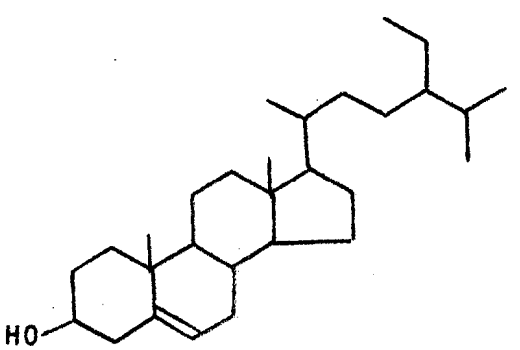
Os frutos utilizados para estudo foram coletados na Barra de Maricá - R.J. e no Jardim Botânico do Rio de Janeiro pelo naturalista Carlos Toledo Rizzini.

O extrato etanólico, fracionado por processo cromatográfico, forneceu duas substâncias que receberam siglas A1-1 e A1-2.

IDENTIFICAÇÕES

A1-1

O espectro no infravermelho e o ponto de fusão indicaram tratar-se do sitosterol (V). Comparação direta com amostra autêntica confirmou a identificação.



V

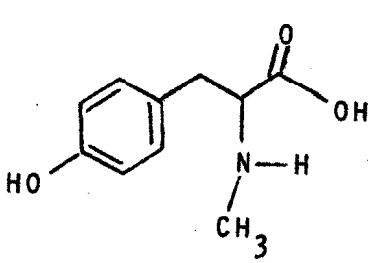
A1-2

O espectro no infravermelho (Fig. 2) indicou a natureza aromática dessa substância (absorções em 1590 e 1500 cm-1), presença de hidroxila fenólica (absorções em 3300 e 1300 cm^{-1}), C-H alifático (absorções em torno de 2900 cm^{-1}), carbonila de ácido (absorção em 1720 cm^{-1}) e anel aromático com dois hidrogênios adjacentes (absorção forte em 830 cm^{-1}).

A insolubilidade desse isolado natural nos solventes orgânicos e em água e a solubilidade em base e em ácido nos levou à hipótese de se tratar de um aminoácido.

O espectro de massa de alta resolução indicou que a A1-2 possui uma massa molecular de 195,0895 unidades de massa atômica, que se coaduna com a fórmula molecular $C_{10}H_{13}NO_3$ para a qual se calcula a massa de 195,2198 unidades de massa atômica.

Os dados obtidos são compatíveis com a estrutura da N-metiltirosina (VI). De fato, uma busca na literatura mostrou correspondência dos dados da A1-2 com esse aminoácido que aliás, já foi isolado do gênero *Andira* (5, 6 e 7) e denominado andirina.



VI

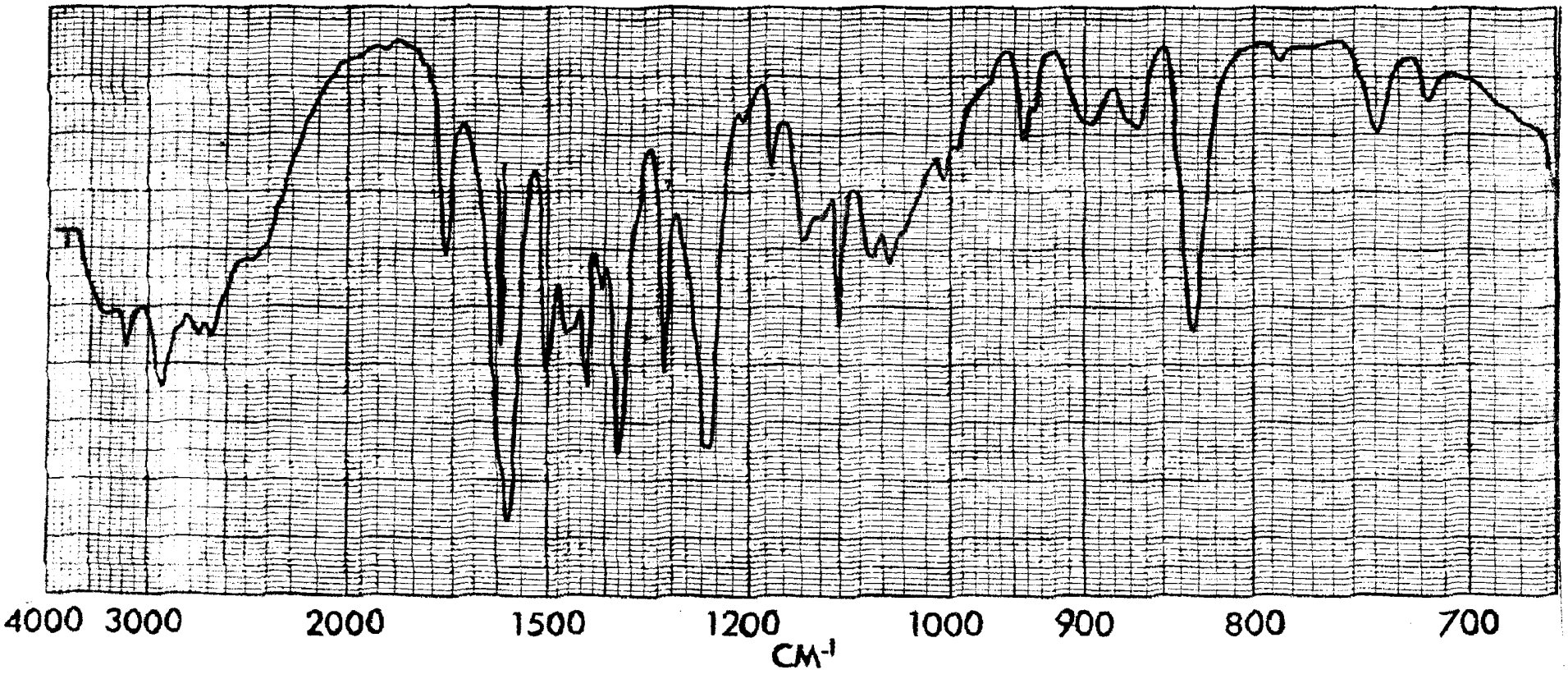


Fig.2

Espectro no infravermelho da andirina (A1-2), KBr

PARTE EXPERIMENTAL

Notas: Pág. 9

Isolamento dos constituintes da *A. legalis*

Feita a coleta dos frutos, processou-se a separação dos embriões (1 kg) que foram reduzidos a pequenos fragmentos e passados no liquidificador, usando-se etanol como solvente. A papa resultante foi submetida a extração a frio com etanol, a seguir processou-se a eliminação do solvente utilizando aparelho rotativo à temperatura de 55 - 60° C. Restou um extrato aquoso, cuja água foi proveniente da própria amêndoa, o qual foi liofilizado e o resíduo (25 g) foi cromatografado em coluna de sílica (300 g), da qual foram coletadas 201 frações de 250 ml cada, usando-se éter de petróleo, benzeno, clorofórmio e metanol como eluentes nas seguintes proporções:

Solvente	Frações
Éter de petróleo	1-15
Benzeno	16-35
Benzeno + clorofórmio (9,5:0,5)	36-45
Benzeno + clorofórmio (9:1)	46-59
Benzeno + clorofórmio (8,5:1,5)	60-75
Benzeno + clorofórmio (8:2)	76-87
Benzeno + clorofórmio (7:3)	88-99
Benzeno + clorofórmio (6:4)	100-110
Clorofórmio	111-128
Clorofórmio + metanol (9,5:0,5)	129-135
Clorofórmio + metanol (9:1)	136-148
Clorofórmio + metanol (8,5:1,5)	149-157
Clorofórmio + metanol (8:2)	158-164
Clorofórmio + metanol (7:3)	165-172
Clorofórmio + metanol (6:4)	173-185
Metanol	186-201

Cromatografia dessas frações, em camada delgada de sílica, permitiu reuní-las em quatro grupos que conduziram ao isolamento de duas substâncias.

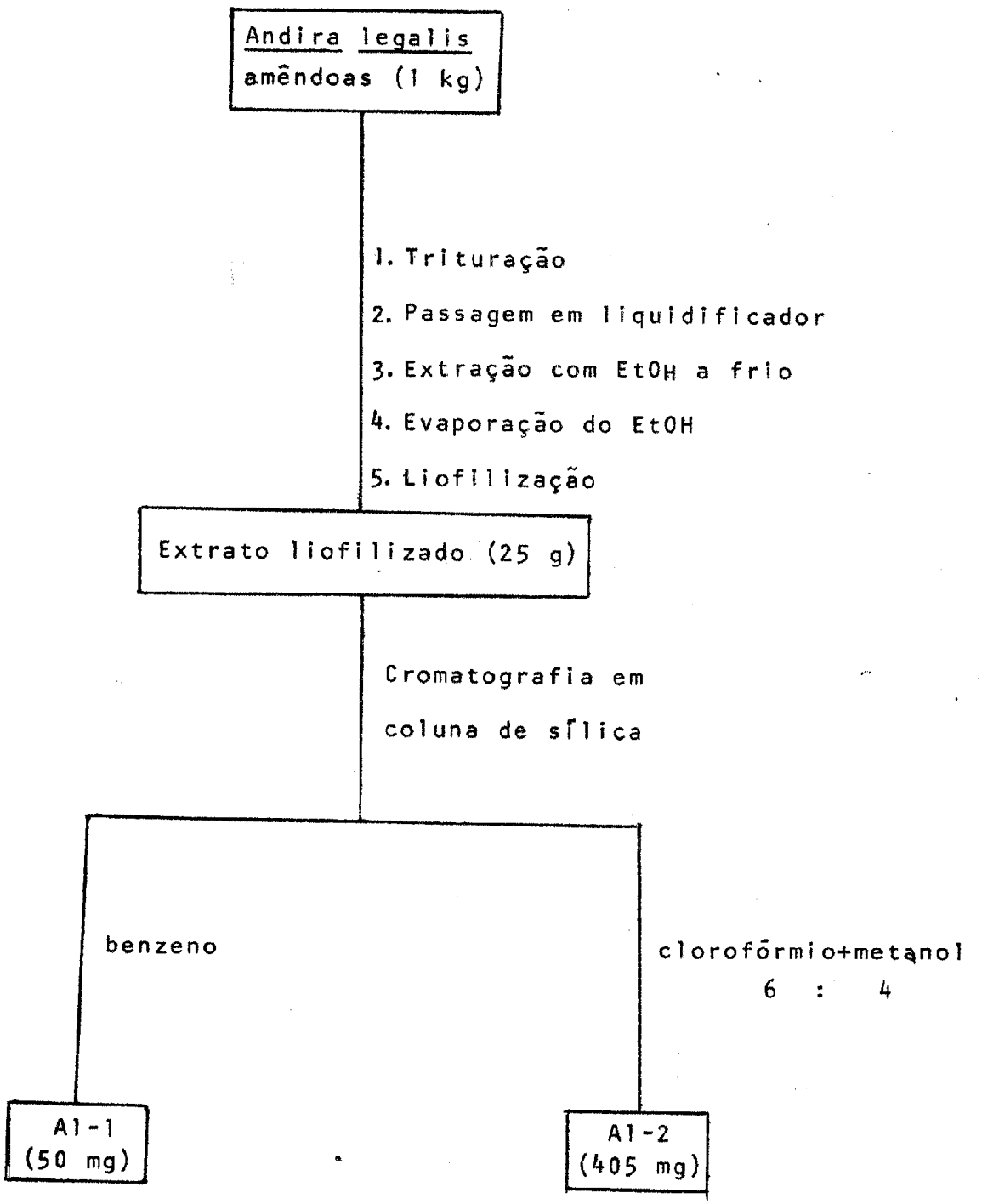
Frações 1 - 30: material sólido de cor levemente amarelada. Recristalização em éter de petróleo forneceu 50 mg de uma substância denominada A1-1.

Frações 170 - 192: material sólido de cor amarelada, por recristalização em etanol + água (1:1) forneceu 405 mg de uma substância denominada A1-2.

As demais frações não forneceram substância pura.

O Esquema 2 resume todas as operações que conduziram ao isolamento de A1-1 e A1-2.

Esquema 2


Andira legalis
amêndoas (1 kg)
1. Trituração
2. Passagem em liquidificador
3. Extração com EtOH a frio
4. Evaporação do EtOH
5. Liofilização
Extrato liofilizado (25 g)
Cromatografia em
coluna de sílica
benzeno
clorofórmio+metanol
6 : 4
A1-1
(50 mg)
A1-2
(405 mg)

Sitosterol

(A1-1)

Cristais incolores; p.f. 140 - 143° C (éter de petróleo), lit. (1a) 140 - 142° C; ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}) inter al. 3490, 2985, 1475, 1055, 955, 830 e 795.

N-Metiltirosina (andirina)

(A1-2)

Cristais incolores; p.f. 243 - 245 ° C (dec.) (etanol + água 1:1); υ_{max}^{KBr} (cm^{-1}): inter al. 2700 - 3300, 1720, 1590, 1500, 1310, 1250, 1150, 830, 740; EM: massa observada 195,0895 u.m.a.

CAPÍTULO III

Estudo químico da *Dalbergia riparia*

A PLANTA E SEUS CONSTITUINTES

Dalbergia riparia (Mart.) Benth., é um arbusto mais ou menos escandente, trepando algumas vezes até em árvores bastante altas; encontra-se com frequência no Pará, Amazonas, nas margens inundadas do grande rio e seus afluentes, paranás e lagos, mas ainda não foi encontrada no estuário paraense (8a).

O material usado para estudo foi coletado e transformado em extrato pela equipe do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia.

Manipulação do extrato etanólico forneceu nove substâncias que receberam siglas Dr-1 a Dr-9.

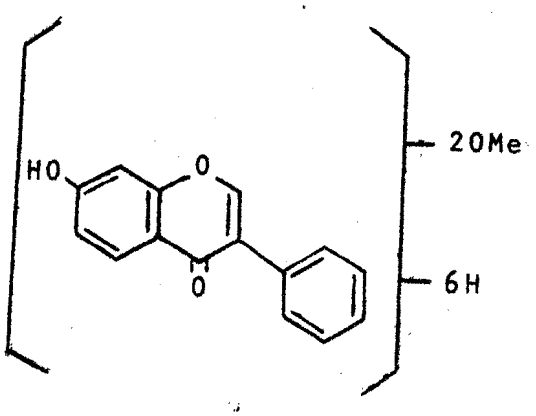
IDENTIFICAÇÕES

Dr-1, Dr-3, Dr-4 e Dr-6

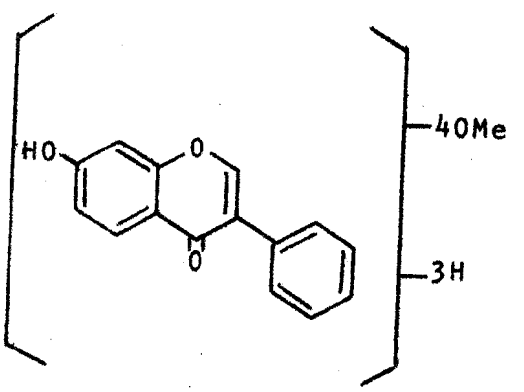
Os espectros no infravermelho (Figs. 3-6) dessas quarto substâncias, mostram através de absorções múltiplas entre 1640 e 1600 cm^{-1}, a possibilidade de se tratar de isoflavonas. Essa possibilidade ficou confirmada pela análise dos espectros de RMN que apresentam uma banda simples em torno de 1,9 τ, característica do próton localizado em C-2, do anel heterociclo C. O exame mais detalhado desses espectros revelou padrão de substituição diferente.

A análise conjunta dos espectros de RMN (Figs.7-10) e de massa (Figs. 11-14) revela que se trata, no caso dessas quatro substâncias, de isoflavonas sustentando três hidroxilas e uma metoxila (Dr-1), duas hidroxilas e quatro metoxilas (Dr-6), uma hidroxila e duas metoxilas (Dr-4) e uma hidroxila, uma metoxila e um grupo metilenodioxi (Dr-3).

Os espectros no ultravioleta (Figs. 15-30), indicam que se trata de isoflavonas. Observou-se deslocamento batocrômico das bandas nos espectros obtidos em presença de hidróxido de sódio, confirmando a presença de hidroxilas fenólicas nas quarto substâncias. Acidificação regenerou os espectros originais indicando a ausência de sistemas orto ou para dihidroxilados. Em presença de acetato de sódio também houve deslocamento batocrômico dos máximos de absorção indicando a existência de hidroxila livre em C-7. Acetato de sódio e ácido bórico não afetaram os espectros confirmando a ausência de hidroxilas vicinais e mostrando, mais uma vez, a semelhança entre essas quarto substâncias. Em presença de tricloreto de alumínio houve deslocamento batocrômico dos máximos de absorção, apenas nos espectros da Dr-1 e da Dr-6, indicando que somente estas sustentam uma hidroxila em C-5.

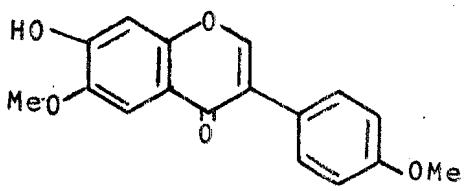


V I I

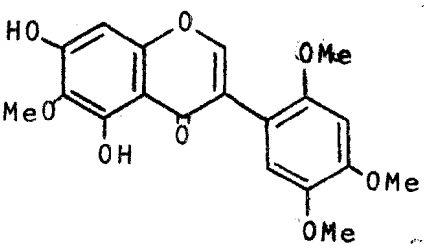


V I I I

As estruturas parciais Vll e Vlll resumem as conclusões obtidas até esse ponto, respectivamente para as substâncias Dr-4 e Dr-6 e fazem supor que se trata da afromosina, substância isolada de Cabreuva (9) e da caviunina, substância Já isolada do gênero *Dalbergia* (1d,20). De fato, comparação direta com amostras autênticas destas substâncias veio comprovar a identidade da Dr-4 com a afromosina (IX) e a Dr-6 com a caviunina (x).



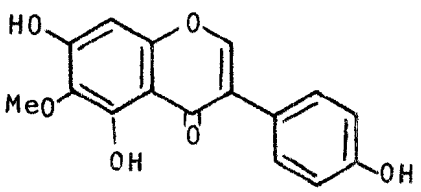
IX



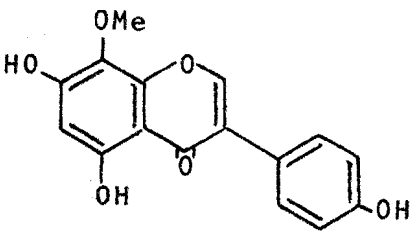
X

Quanto a Dr-1, já vimos ser 5,7-dihidroxilada e isenta de sistemas orto ou para dihidroxi. Esses dados nos conduzem a afirmar que a terceira hidroxila deve estar localizada no anel B da isoflavona. O espectro de RMN apresenta absorções em 2,58 τ e em 3,14 τ, bandas duplas, simétricas, com J=8,5 Hz, indicando a existência de quatro prótons, dois a dois em posição simétrica. Tal situação pode ocorrer ape-

nas no anel B substituído em C-4'. Já que esta posição precisa sustentar a terceira hidroxila, a metoxila pode ocupar uma das duas posições restantes no anel A. Assim ficamos com as duas possibilidades estruturais XI e XII.



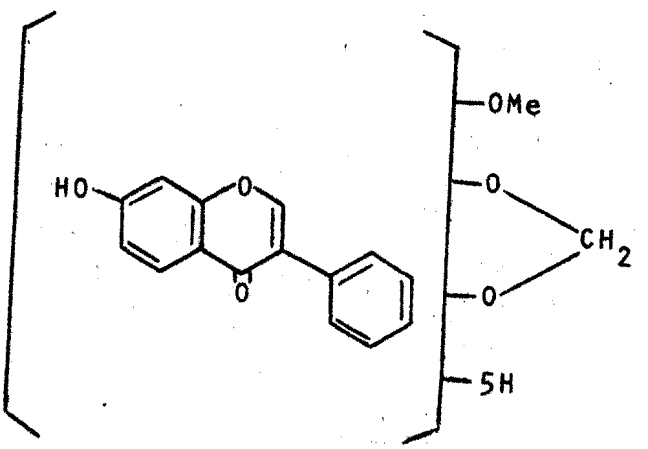
×I



XII

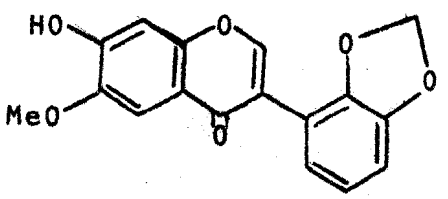
Para decidir entre estas alternativas, estruturas XI e XII, realizou-se uma metilação com diazometano. O produto obtido foi submetido ao teste de Gibbs (10,11) que deu resultado positivo, indicando a existência de hidroxila com posição para livre. Diante desse fato, ficou identificada a estrutura da Dr-1 com a alternativa XI que corresponde à tectorigenina. O p.f. desta substância já é conhecido por ter sido isolada de *Dalbergia sissoo* (12) e idêntico ao p.f. da Dr-1.

A Dr-3 distingue-se da Dr-4 pela presença de um grupo metilenodioxi e ausência de um grupo metoxi. De posse desses dados é possível escrever a fórmula parcial XIII.

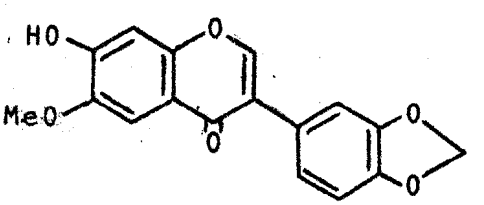


XIII

O exame mais detalhado do espectro de RMN permitiu localizar esses grupos no esqueleto isoflavônico: a banda simples em 1,85 τ é característica do próton localizado em C-2. A banda simples em 2,11 τ só pode corresponder ao próton localizado em C-5, a ausência de desdobramento exige a localização do grupo metoxi em C-6. O espectro foi obtido em deuteropiridina, razão porque o sinal referente ao próton em C-8 ficou indeterminado. É possível mesmo assim, afiançar a sua existência, pois neste ponto da análise falta localizar apenas um grupo metilenodioxi. Este pode estar situado de duas maneiras no anel B, o que nos leva a escrever duas alternativas estruturais XIV e XV.



XIV



XV

Das duas alternativas (XIV e XV) figuradas, apenas a XV justifica duas bandas duplas, uma em 2,51 τ (J=2 Hz) e outra em 3,04 τ (J=8 Hz), Diante desse fato o grupo metilenodioxi deve estar situado em C-3' e C-4'. Novamente, sem prejuízo para a análise, não foi possível determinar o sinal referente ao próton em C-6'.

A Dr-3 é uma substância inédita, no entanto o derivado 7-O-metil já foi descrito na literatura. Trata-se de um constituinte da *Cordyla africana* (13), planta da família Leguminosae. Para confirmar a estrutura da Dr-3, bastou assim, realizar a sua metilação com diazometano, o éter metílico obtido mostrou-se de fato idêntico, por comparação direta com amostra autêntica de 6, 7-dimetoxi-3', 4'-metilenodioxi-isoflavona, amostra essa gentilmente fornecida pelo Prof.

Harper, Universidade da Rodésia, África do Sul.

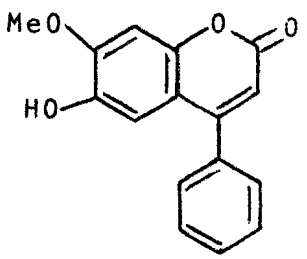
Dr-2

O espectro no infravermelho (Fig. 31) revelou a presença de hidroxila fenólica (absorções em 3300 e em 1200 cm^{-1}), de carbonila conjugada (absorção em 1690 cm^{-1}). Indicou também a presença de sistema aromático (absorções em 1600, 1540, 1500 e 1450 cm^{-1}) e a existência de grupo fenila monossubstituído (absorções em 770 e 710 cm^{-1}).

O espectro no ultravioleta (parte experimental) mostrou três máximos de absorção em 265, 301 e 350 nm (e resp. 8400, 11300 e 9900). A adição de hidróxido de sódio alterou completamente o espectro que passou a apresentar um máximo de absorção em 255 nm (e 18400), confirmando a presença de hidroxila fenólica já revelada pelo espectro no infravermelho. A neutralIzação com ácido clorídrico restaurou a curva original.

O espectro de massa indicou que a Dr-2 tem um peso molecular igual a 268 unidades de massa atômica.

Essas informações espectrais, juntamente com o ponto de fusão (209-211º) indicaram a possibilidade de se tratar da dalbergina (XVI), substância já isolada de várias espécies do gênero *Dalbergia* (14 e 15).



XVI

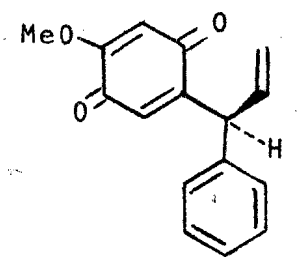
Essa hipótese ficou confirmada pela análise do espectro de RMN (parte experimental) e por comparação direta com uma amostra autêntica isolada de *Goniorrhachis marginata* (16).

Dr-5

O espectro no infravermelho (Fig. 32) indicou a natureza aromática desse isolado natural, através de absorções significativas em 1600, 1490 e 1450 cm^{-1}. Indicou ainda a ausência de hidroxila e a presença de pelo menos duas carbonilas α, β-não saturadas, através de absorções em 1660 e 1650 cm^{-1} As bandas em 990 e 915 cm^{-1} foram atribuídas a um grupo vinila terminal e as absorções em 755 e 705 cm^{-1} a cinco hidrogênios aromáticos adjacentes. Estas informações, juntamente com o ponto de fusão, nos levaram a pensar na pos-

sibilidade de se tratar da 4-metoxidalbergiona, hipótese essa confirmada por comparação direta com uma amostra autêntica de S-4-metoxidalbergiona, isolada de *Dalbergia barretoana* (1c).

A curva de dispersão ótica rotatória do constituinte isolado da *Dalbergia barretoana* apresenta efeito Cotton positivo (1c). A curva obtida para a Dr-5 também apresenta esse efeito positivo (Fig. 33), donde se conclui a identificação da Dr-5 com a S-4-metoxidalbergiona (XVII).



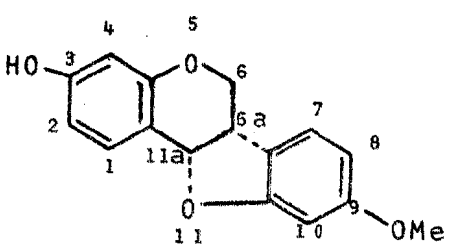
XVII

Dr-7

O espectro no infravermelho (Fig. 34) revelou a natureza aromática dessa substância (absorções em 1610, 1500 e 1440 cm^{-1}), indicou também a presença de hidroxila (absorções em 3500 e 1210 cm^{-1}) e ausência de grupo carbonílico

(não há absorção em torno de 1700 cm^{-1}). O espectro de massa forneceu um peso molecular igual a 270 unidades de massa atômica. A análise desses dados em conjunto com o ponto de fusão nos levou a hipótese de se tratar de um pterocarpano, mais precisamente o 3-hidroxi-9-metoxipterocarpano, já encontrado em outras espécies do gênero *Dalbergia* (17 e 18a). Realizou-se comparação direta com amostra autêntica isolada de *Dalbergia decipularis* (17) através de cromatografia em camada delgada de sílica, utilizando vários sistemas de eluentes, espectros no infravermelho e ponto de fusão misto, ficando assim confirmada a nossa hipótese.

Trabalhos sobre a configuração absoluta de pterocarpanos oticamente ativos estabeleceram que a junção entre os anéis B e C se dá em cis (19) devendo, portanto, a Dr-7 corresponder a estrutura XVIII.



XVIII

Comparação das curvas de dispersão ótica rotatória da Dr-7 (Fig. 35) e da (+)-3-hidroxi-9-metoxipterocarpano isolada de *Dalbergia ecastophyllum* (18b) confirmou a configuração absoluta indicada na estrutura XVIII.

Dr-8

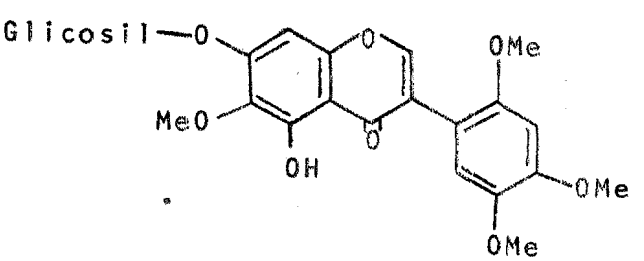
O espectro no infravermelho (Fig. 36) dessa substância ostenta uma banda múltipla na região de 1640 cm^{-1} que se coaduna com uma estrutura isoflavônica. Bandas significativas em torno de 3500, 1100 e 1050 cm^{-1} sugerem estarmos diante de uma substância muito hidroxilada.

O espectro de RMN (Fig. 37) do produto acetilado confirmou a hipótese de se tratar de isoflavona, através da banda simples em 2,18 τ, característica do próton localizado em C-2. A presença de três prótons aromáticos localizados isoladamente no esqueleto isoflavônico, foi evidenciada através de três bandas simples em 2,93, 3,18 e 3,41 τ. Em 6,06, 6,13, 6,16 e 6,23 τ foram observadas quatro bandas simples atribuídas a quatro metoxilas aromáticas. Bandas em 7,55 e 7,84 τ correspondentes a dois grupos acetatos e uma banda em 7,90 τ correspondente a três grupos acetatos nos indica a presença de cinco hidroxilas na substância original. O sinal que aparece em tempo mais baixo (7,55 τ) nos sugere que uma das cinco hidroxilas é fenólica.

O espectro de massa da Dr-8 (Fig. 38) revelou a existência de um pico molecular, fraco, em 536 unidades de massa atômica e do pico base em m/e 374, indicando a fácil perda de 162 unidades de massa ($C_6H_{11}O_5$). Assim, foi possível admitir que a Dr-8 é um glicosídio. A parte aglicônica da molécula fez lembrar, com respeito à sua massa, a caviunina, substância já isolada da mesma planta. O pico base do espectro de massa da Dr-8 corresponde ao. pico molecular da Dr-6 (caviunina), De fato a hidrólise ácida de Dr-8 conduzlu a separação de uma aglicona que foi identificada com a caviunina e de um açúcar que foi identificado tentativamente através de cromatografia em papel com a galactose.

O espectro no ultravioleta da Dr-8, obtido em presença de acetato de sódio (parte experimental), não apresentou deslocamento dos máximos de absorção, razão porque o açúcar deve substituir o hidrogênio da hidroxila situada em C-7.

O conjunto dos dados obtidos nos permitiu escrever a fórmula XIX que corresponde a um glicosídio da caviunina,



X I X

O caminho de fragmentação da substância no espectrômetro de massa (Quadro 1) se coaduna com essa hipótese.

A caviunina já foi isolada de várias espécies do gênero *Dalbergia* (1d, 20) pelo nosso grupo, porém um seu glicosídio foi encontrado agora pela primeira vez na natureza.

Dr-9

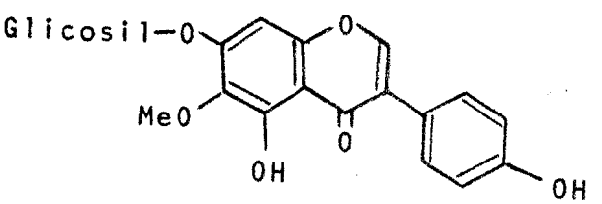
Os espectros no infravermelho (Fig. 39.), no ultravioleta e de massa (Fig, 40), o ponto de fusão elevado e a grande insolubilidade nos solventes orgânicos nos levaram a supor que novamente estavamos diante de um glicosídio derivado de uma isoflavona.

O espectro de RMN do derivado acetilado (Fig. 41) indicou a presença de seis unidades acetatos (bandas em 7,60, 7,75, 7,91 e 7,96 τ) revelando que na substância original havia seis hidroxilas.

Com base na hipótese de se tratar de um glicosídio, realizamos uma hidrólise ácida e isolamos uma aglicona e um açúcar. A aglicona foi identificada por comparação direta com a tectorigenina (Dr-1) já isolada da mesma planta e o açúcar foi identificado coma glicose, através de cromatografia em papel. O espectro no ultravioleta obtido em presença de acetato de sódio não apresentou deslocamento batocrômico das bandas de absorção indicando a localização do açúcar

posição 7 do esqueleto isoflavônico.

Com esses dados chegamos à estrutura da tectoridina (XX), ou seja, o glicosídio da tectorigenina.



XX

O caminho de fragmentação da Dr-5 no espectrômetro de massa (Quadro 2) está condizente com a estrutura da tectoridina.

A tectoridina já foi encontrada na natureza (21), porém não consta na literatura que já tenha sido isolada do gênero *Dalbergia*.

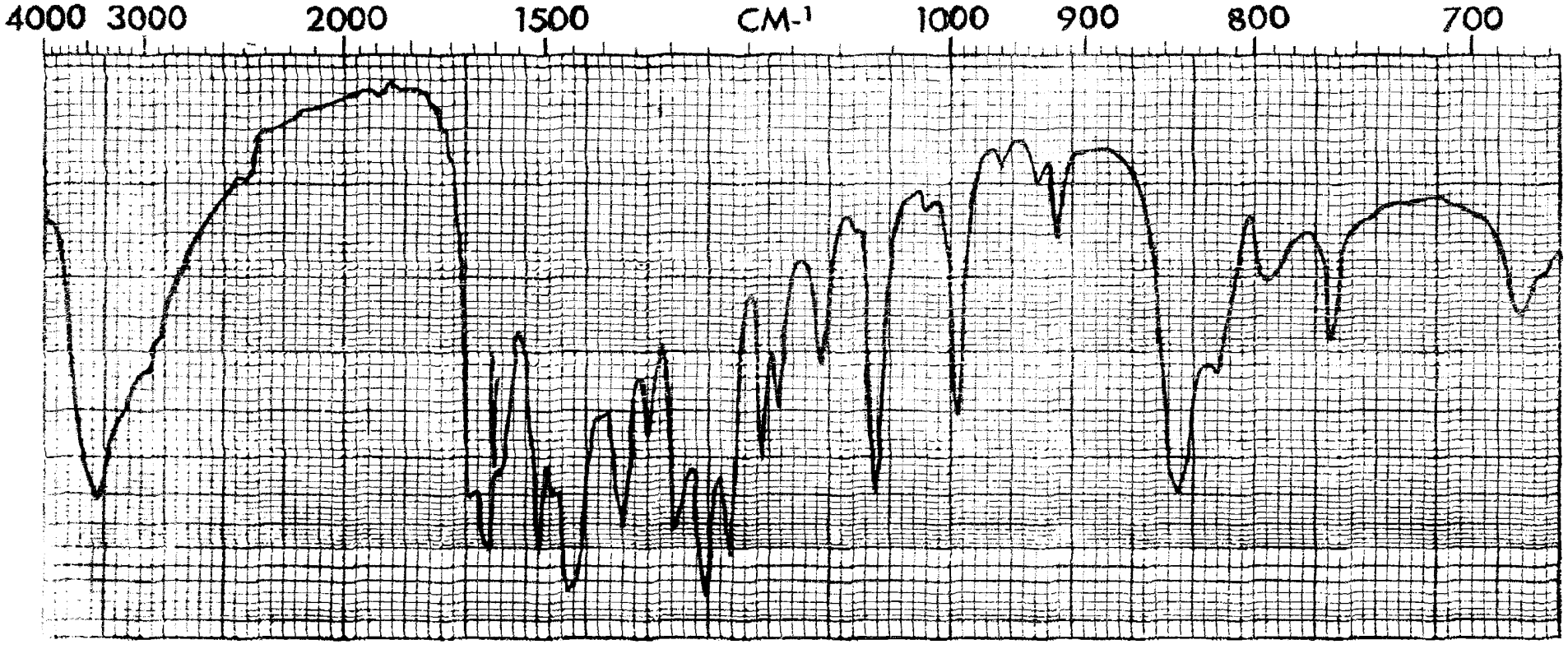


Fig. 3

Espectro no infravermelho da tectorigenina (Dr-1), KBr

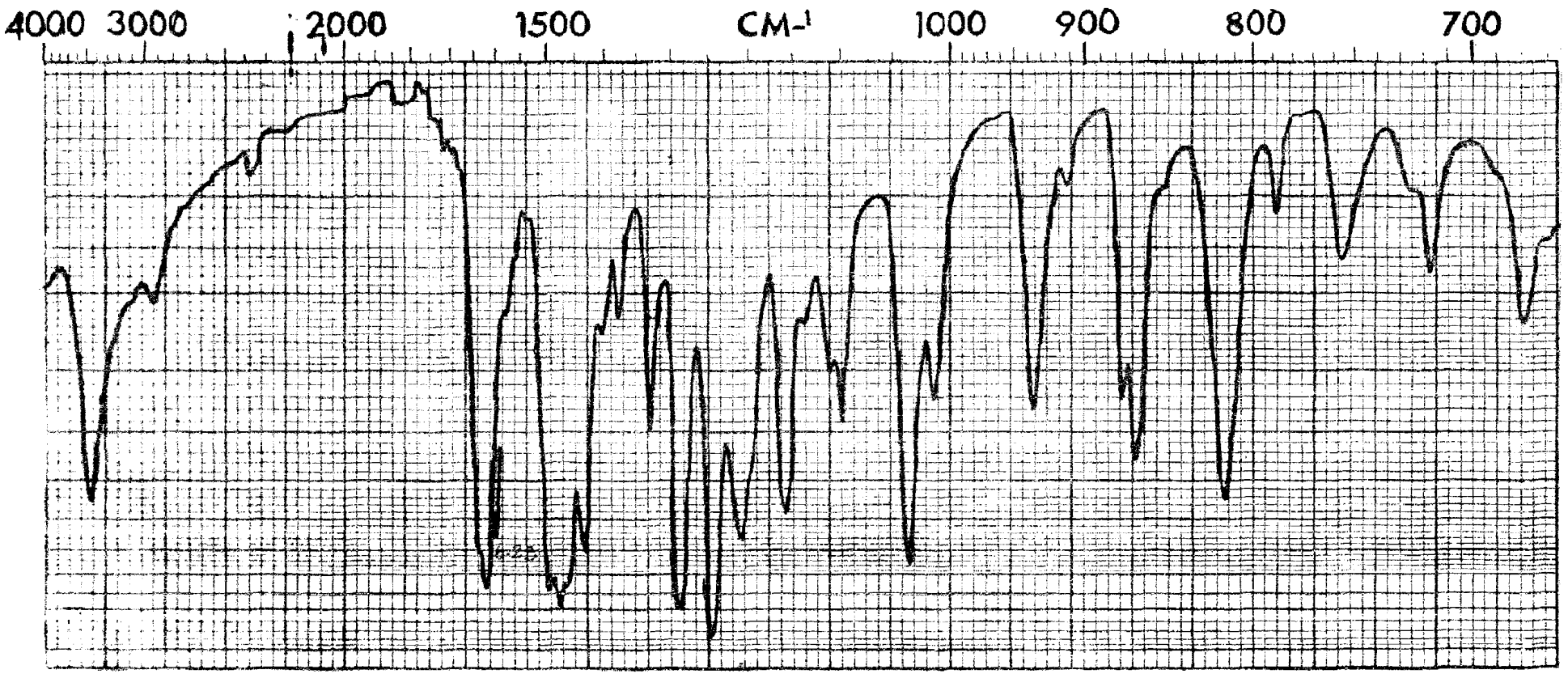


Fig. 4

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

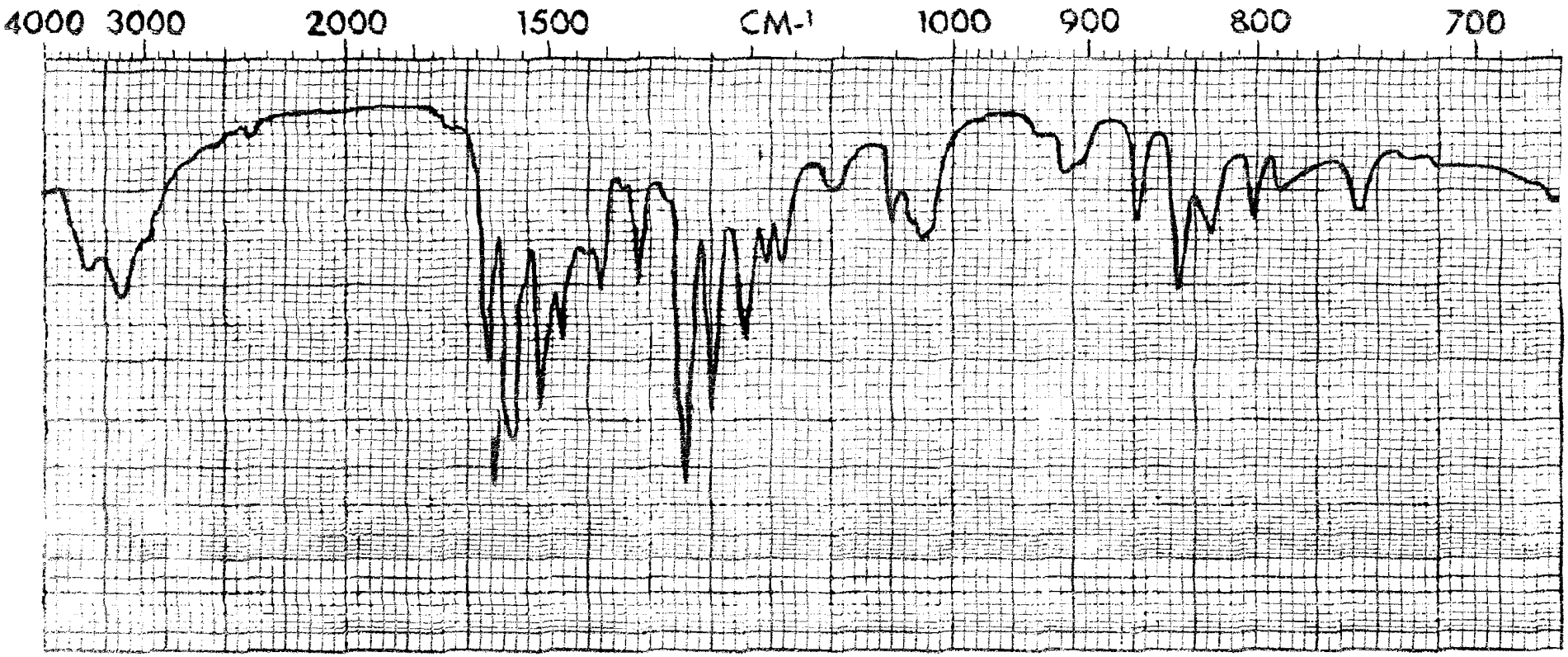


Fig. 5

Espectro no infravermelho da afromosina (Dr-4), KBr

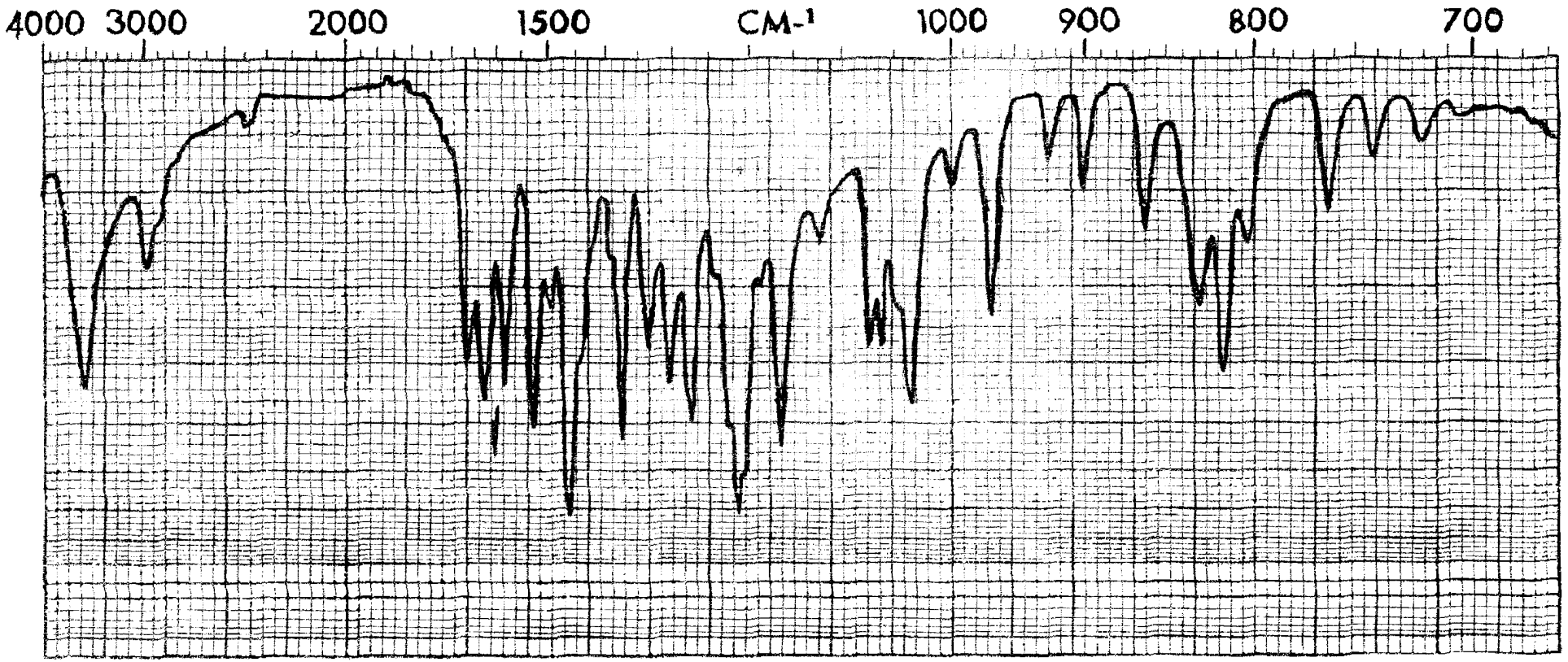


Fig. 6

Espectro no infravermelho da caviunina (Dr-6), KBr

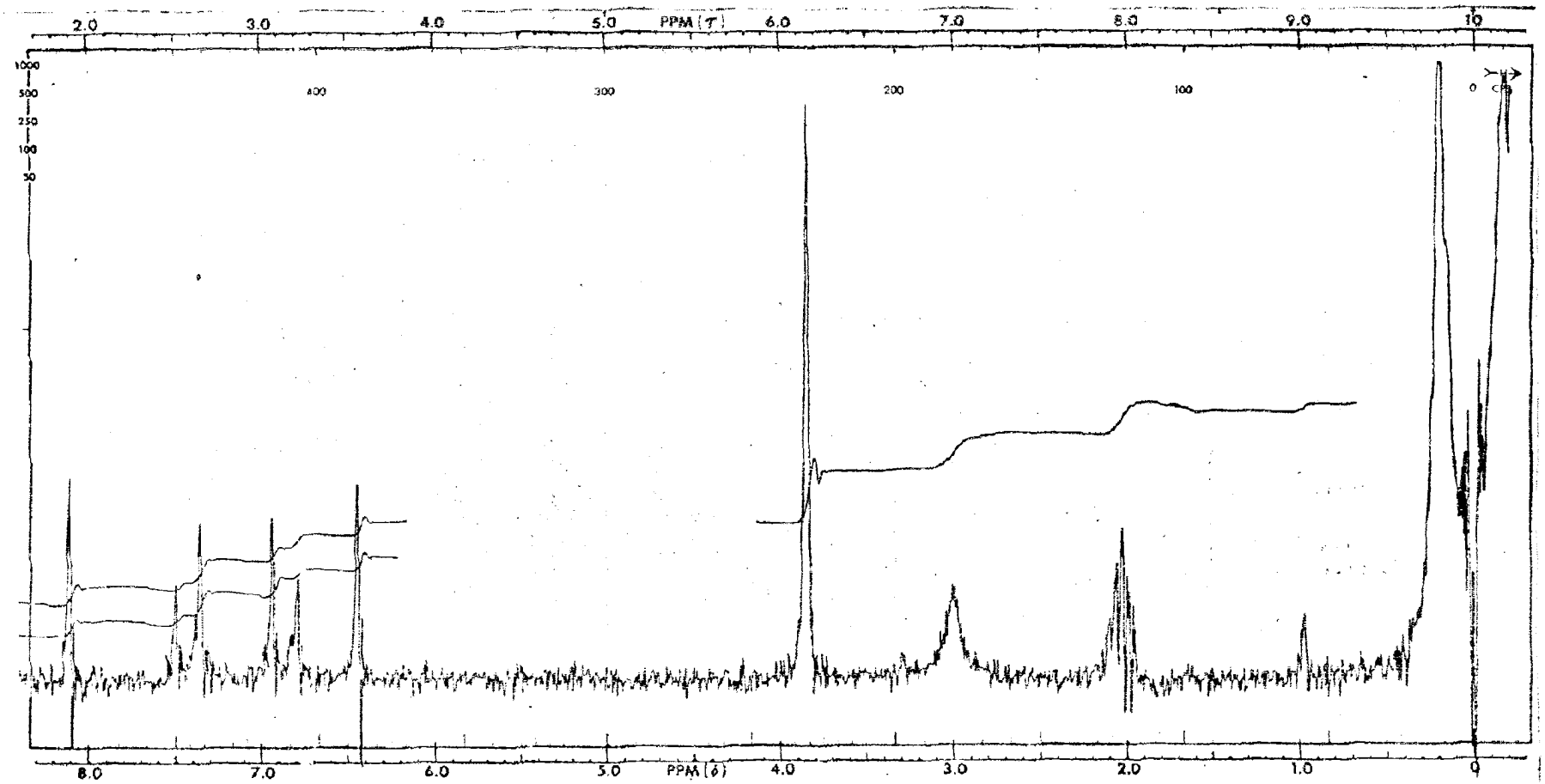


Fig. 7

Espectro de RMN da tectorigenina (Dr-1), $(CD_3)_2CO$

a 60 MHz - largura da varredura 500 Hz

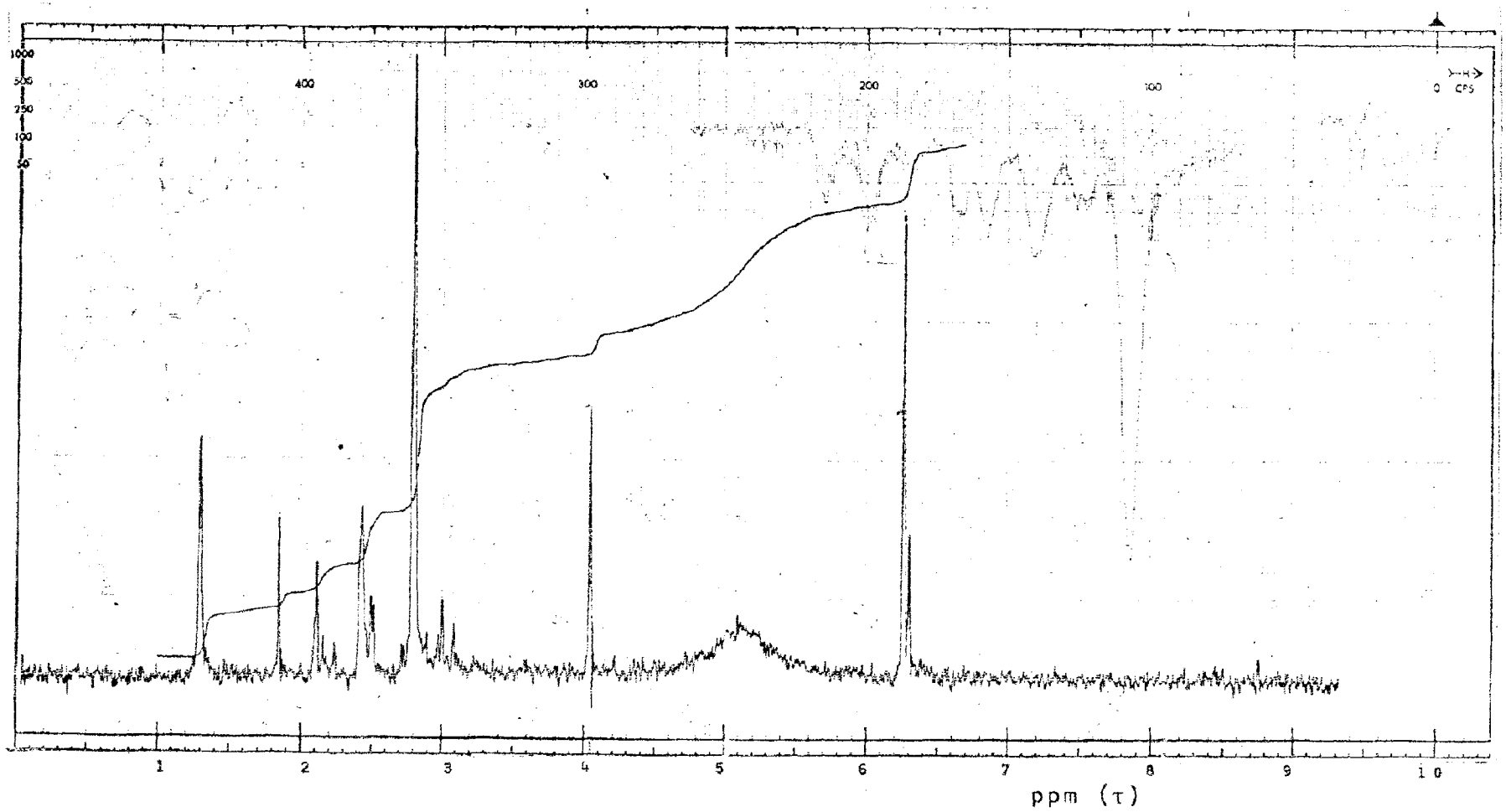


Fig. 8

Espectro de RMN da 7-hidroxi-6-metoxi-3',4'-metilenodioxi-isoflavona (Dr-3), C_5D_5N a 100 MHz - largura da varredura 1000 Hz

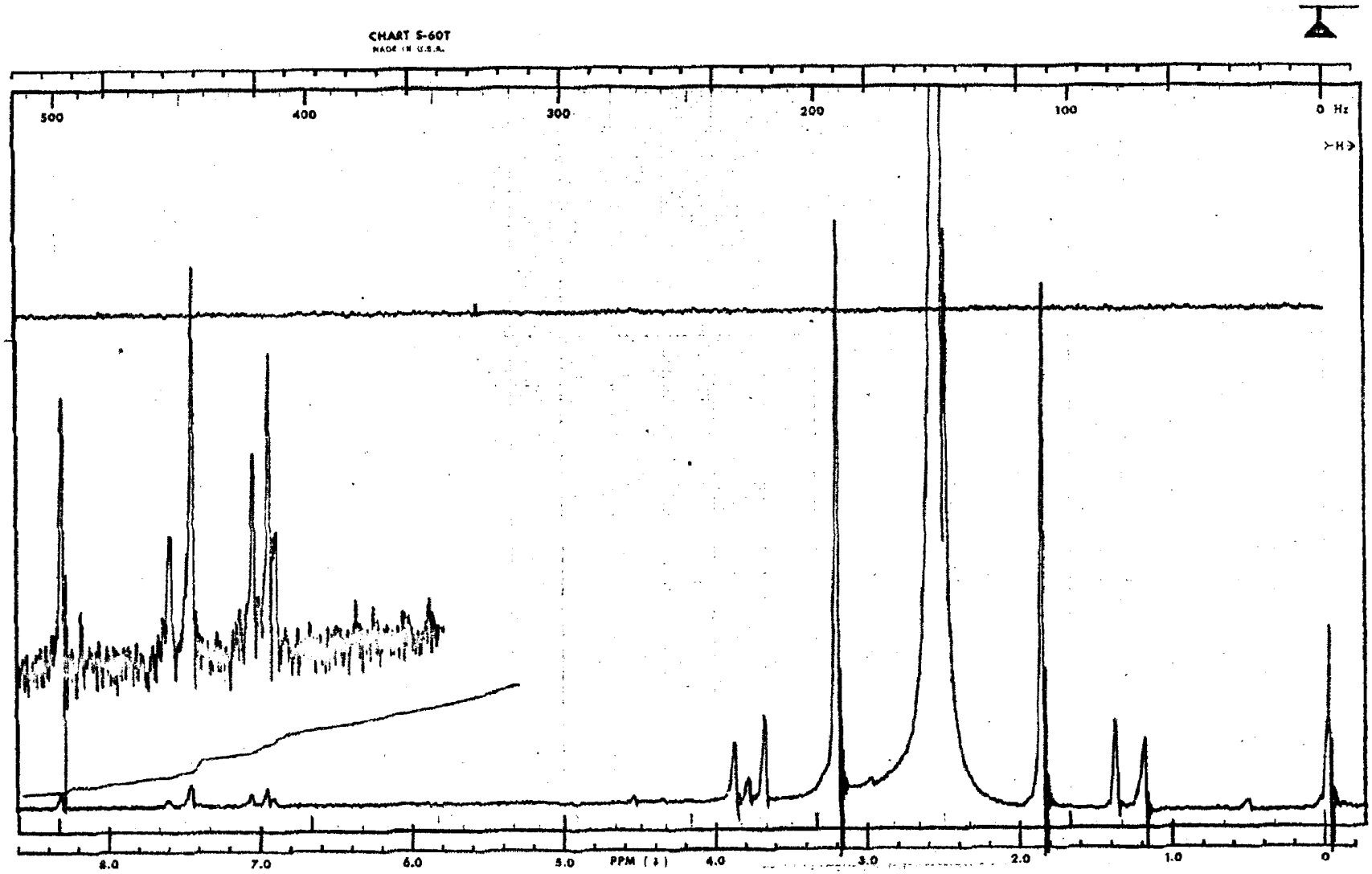


Fig.9

Espectro de RMN da afromosina (Dr-4), $(CH_3)_2SO$
a 60 MHz - largura da varredura 500 Hz

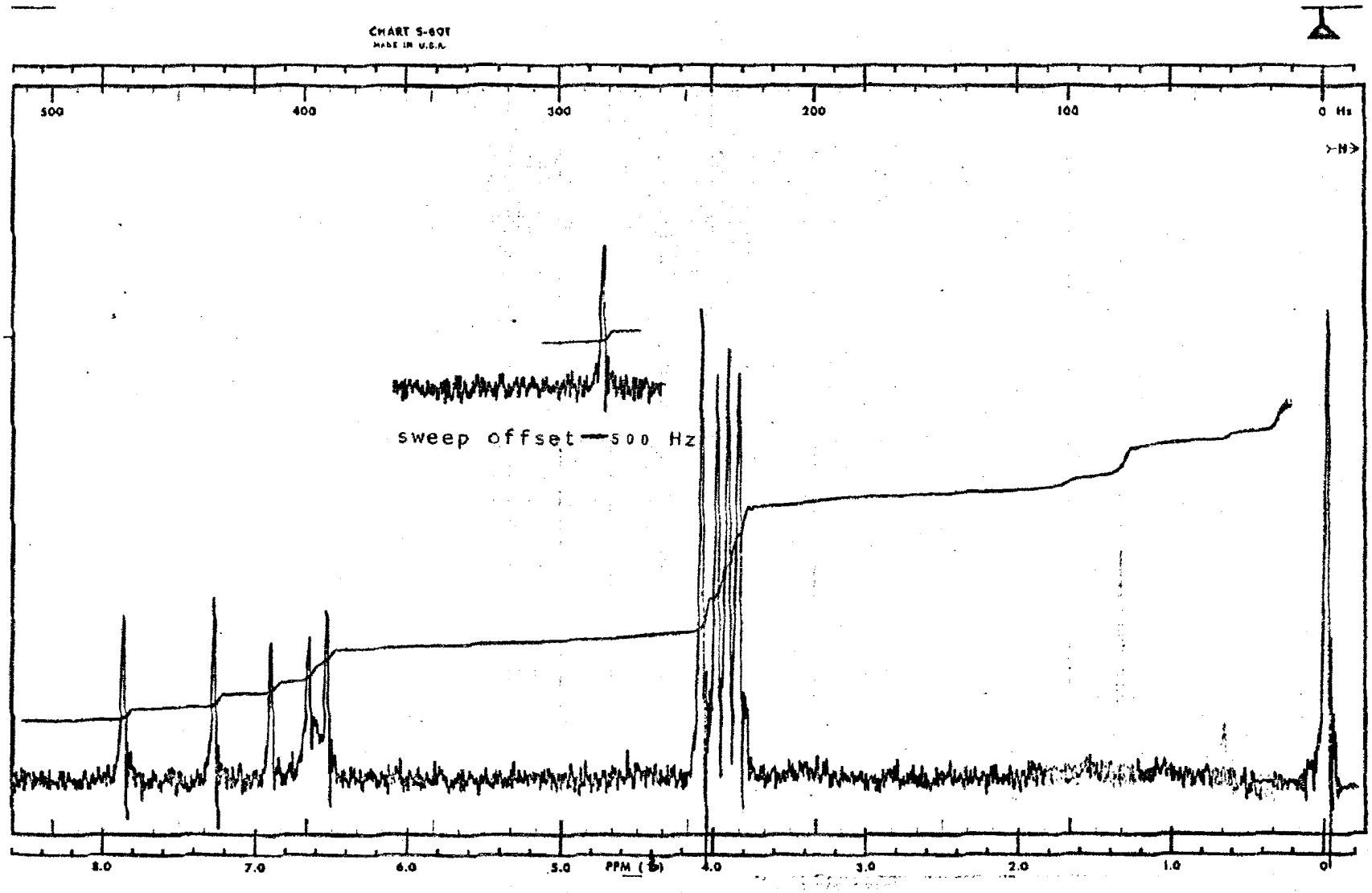


Fig.10

Espectro de RMN da caviunina (Dr-6), $CDCl_3$ a 60 MHz - largura da varredura 500 Hz

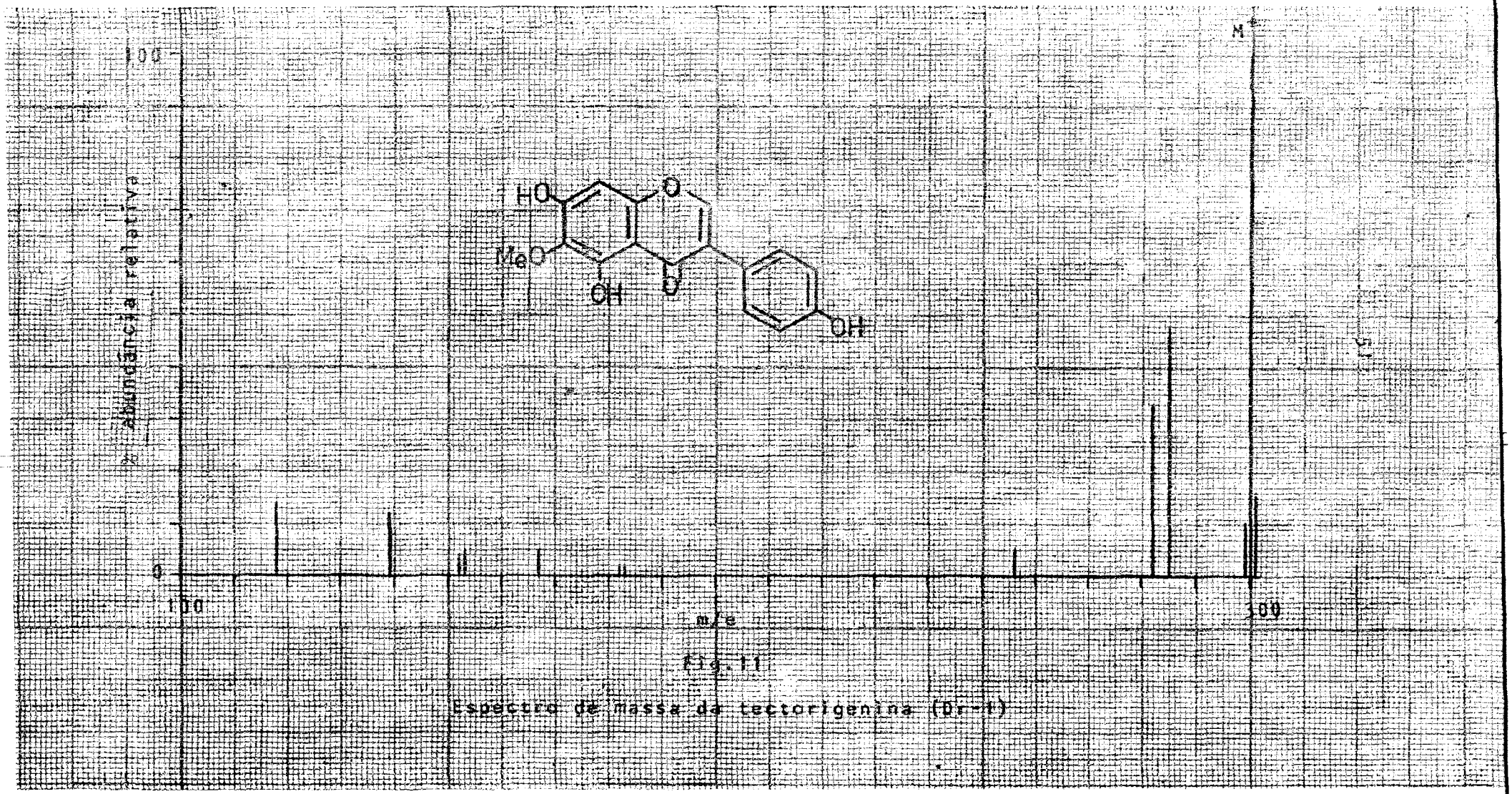


Fig. 11

Espectro de massa da tectorigenina (Dr-1)

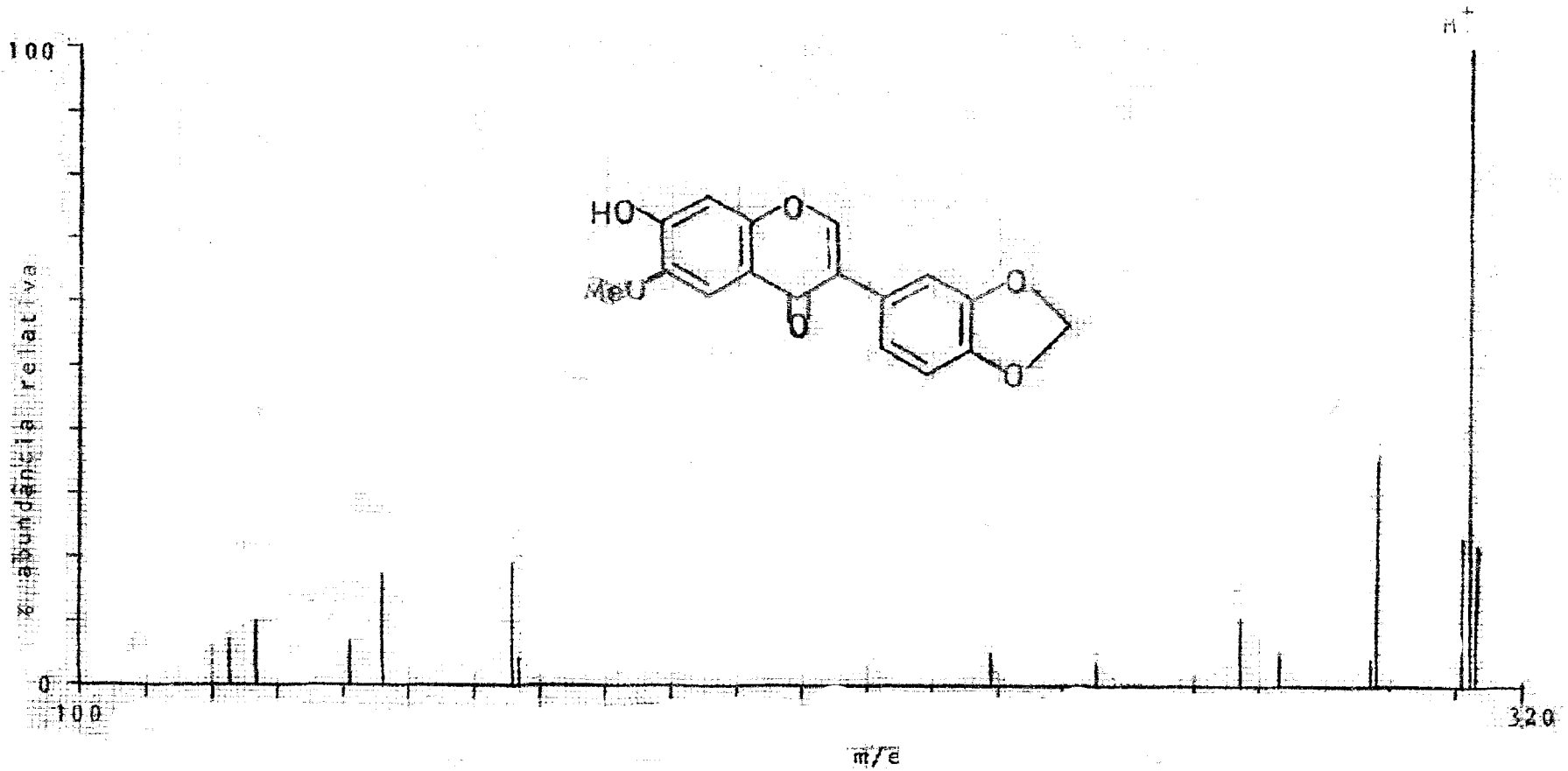


Fig.12

Espectro de massa da 7-hidroxi-6-metoxi -3', 4'-metilenodioxi-isoflavona (Dr-3)

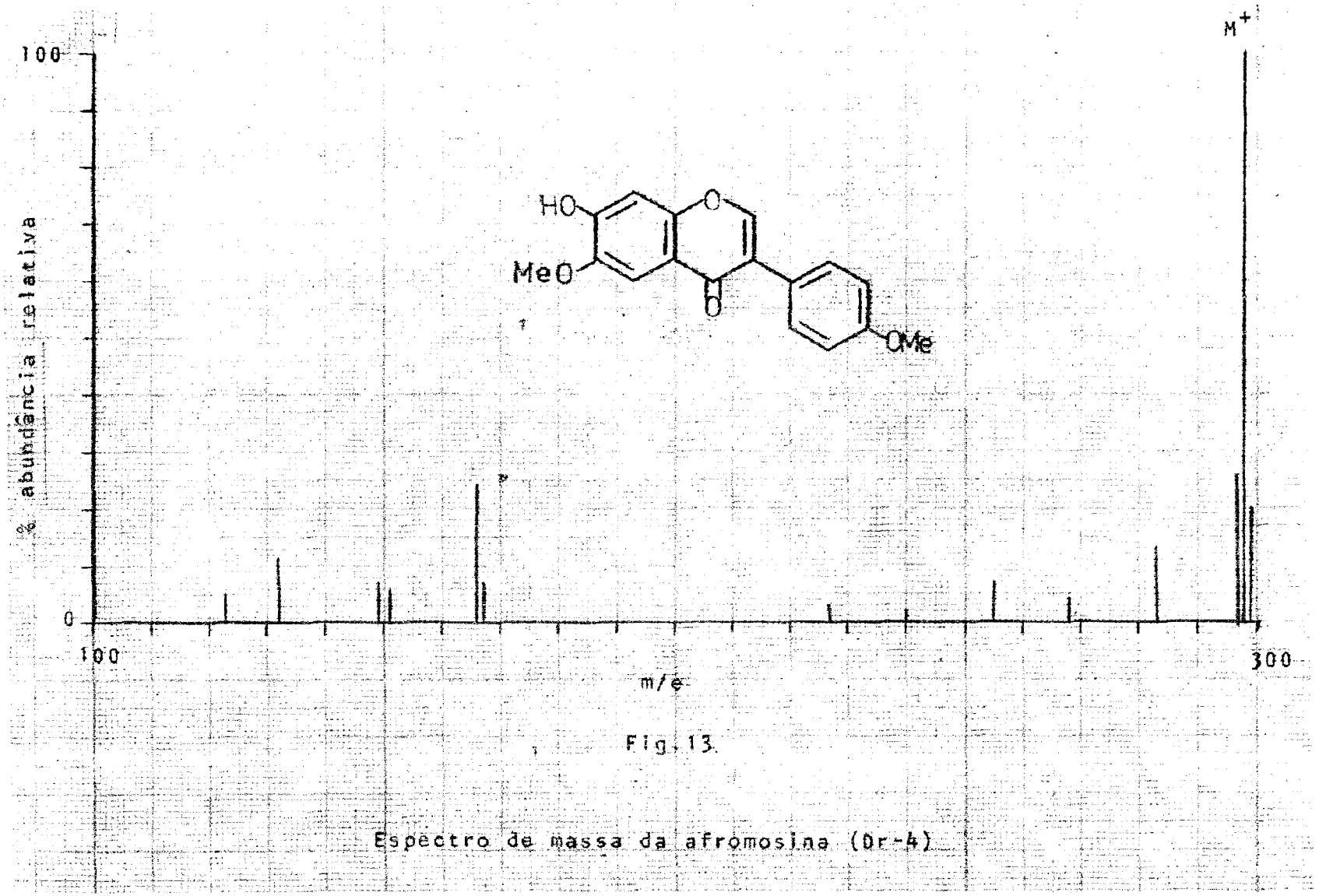


Fig. 13

Espectro de massa da afromosina (Or-4)

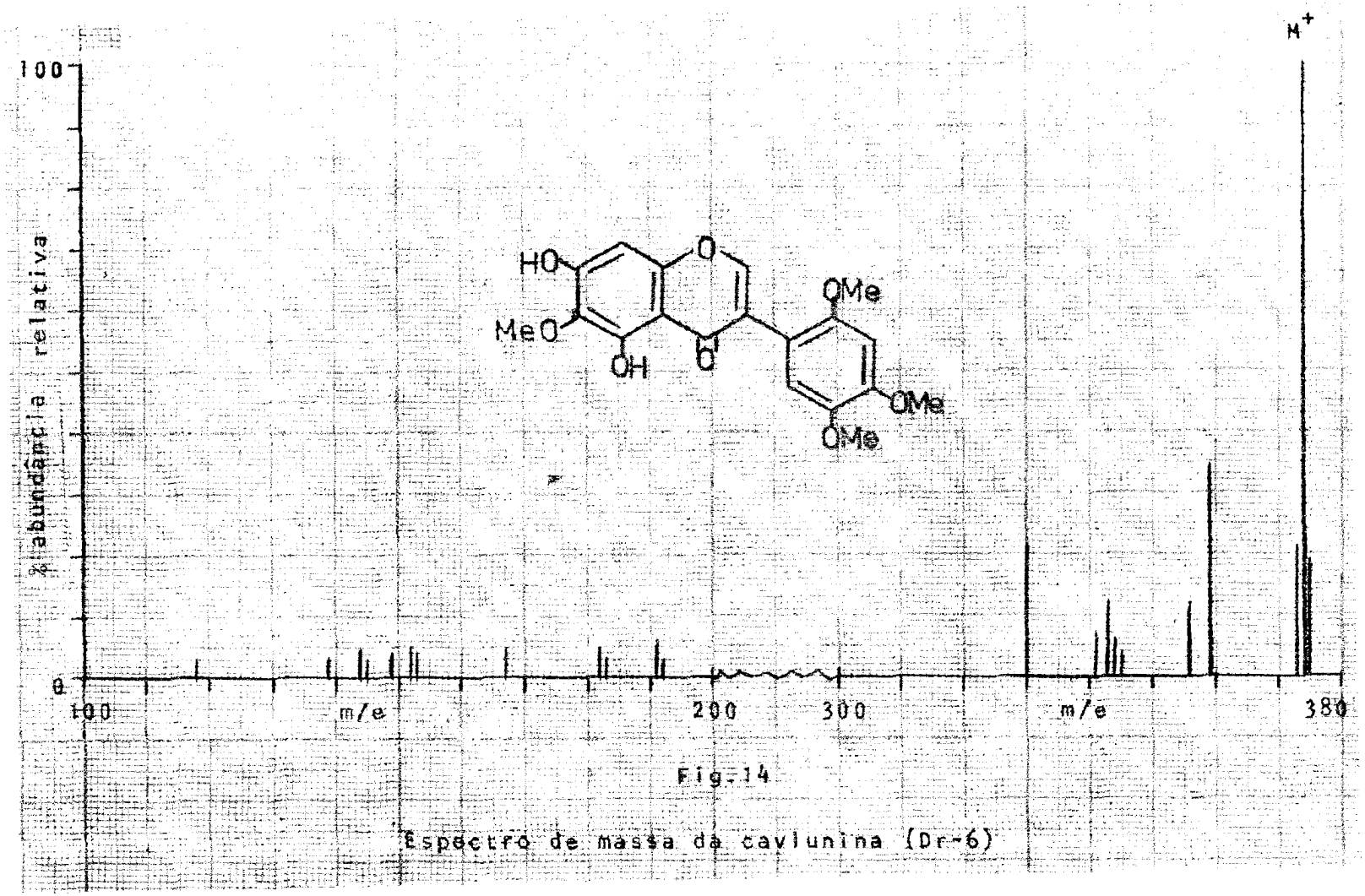


Fig-14

Espectro de massa da cavlunina (Dr-6)

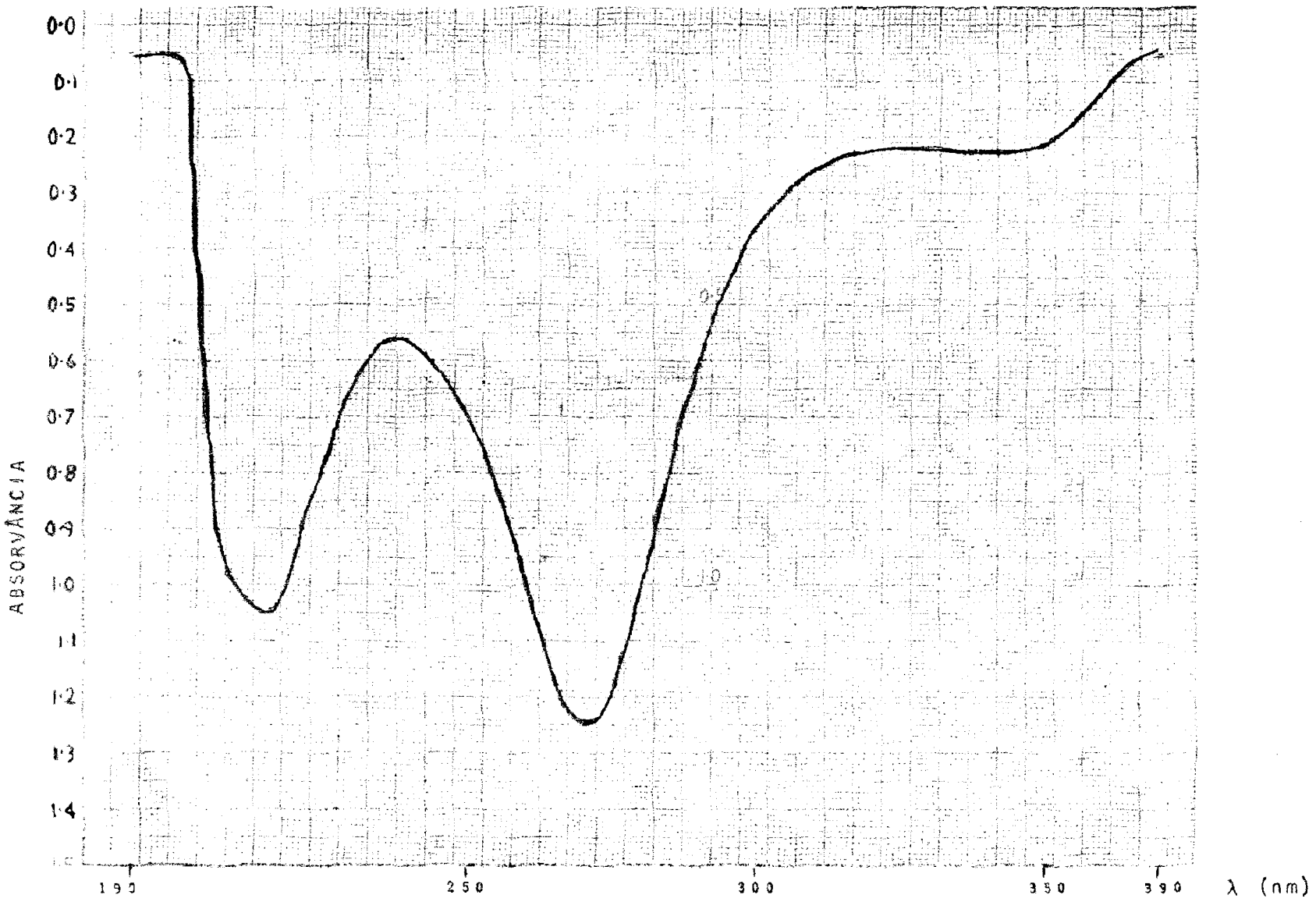


Fig. 15

Espectro no ultravioleta da tectorigenina (Dr-1)

2 mg/100 ml: EtOH

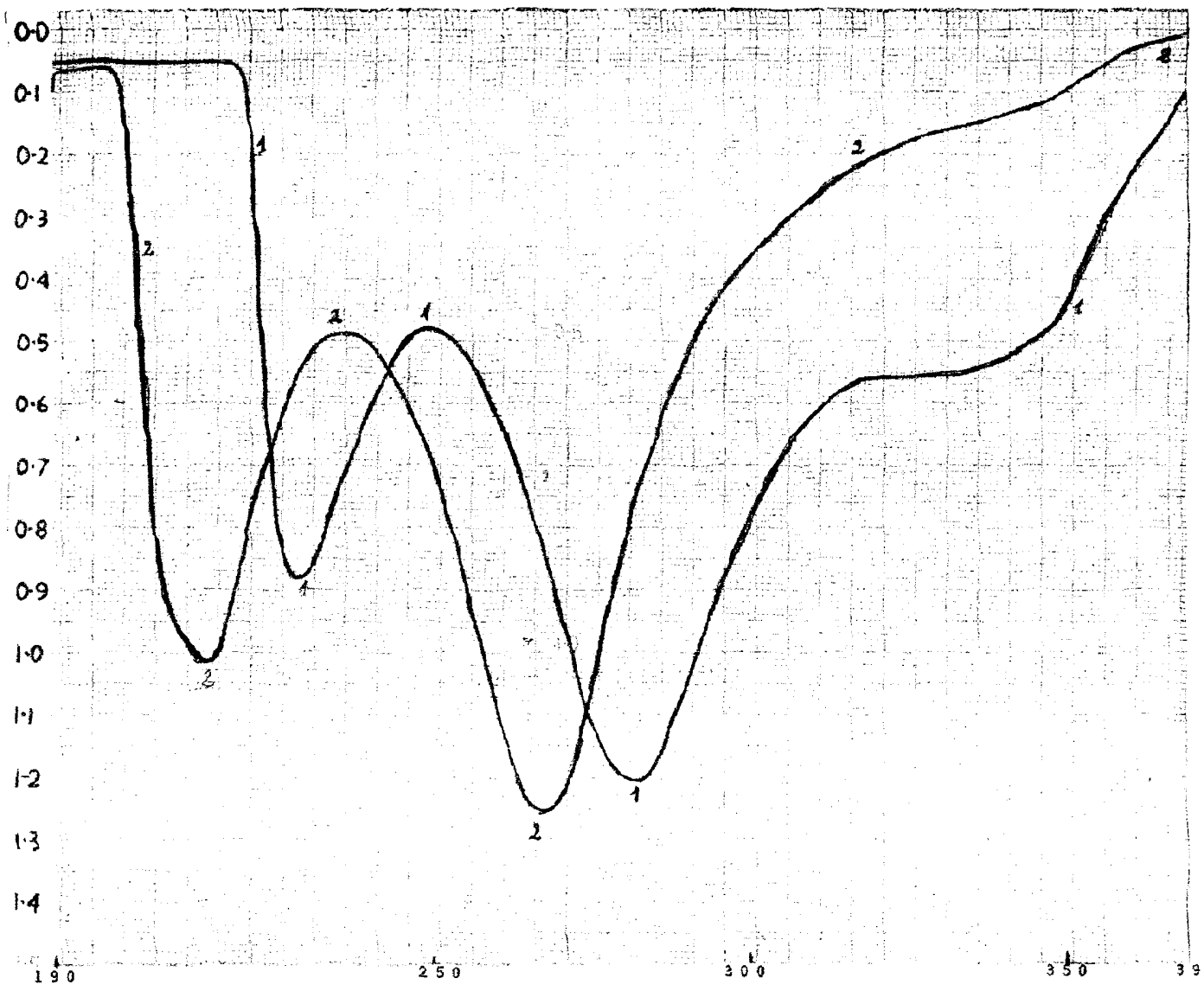


Fig. 16

Espectro no ultravioleta da tectorigenina (Dr-1)

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

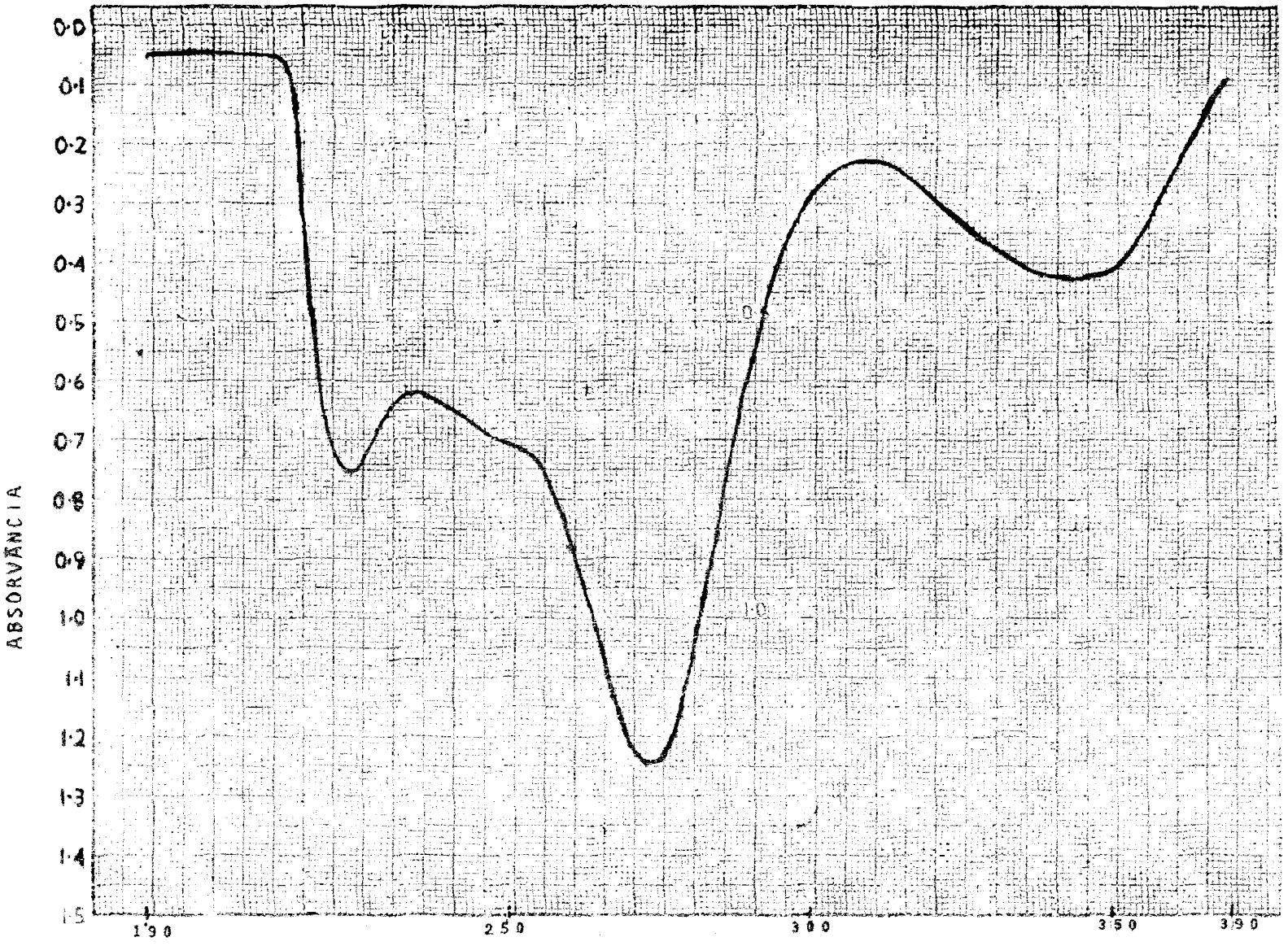


Fig. 17

Espectro no ultravioleta da tectorigenina (Dr-1)

2 mg/100 ml; EtOH + AcONa

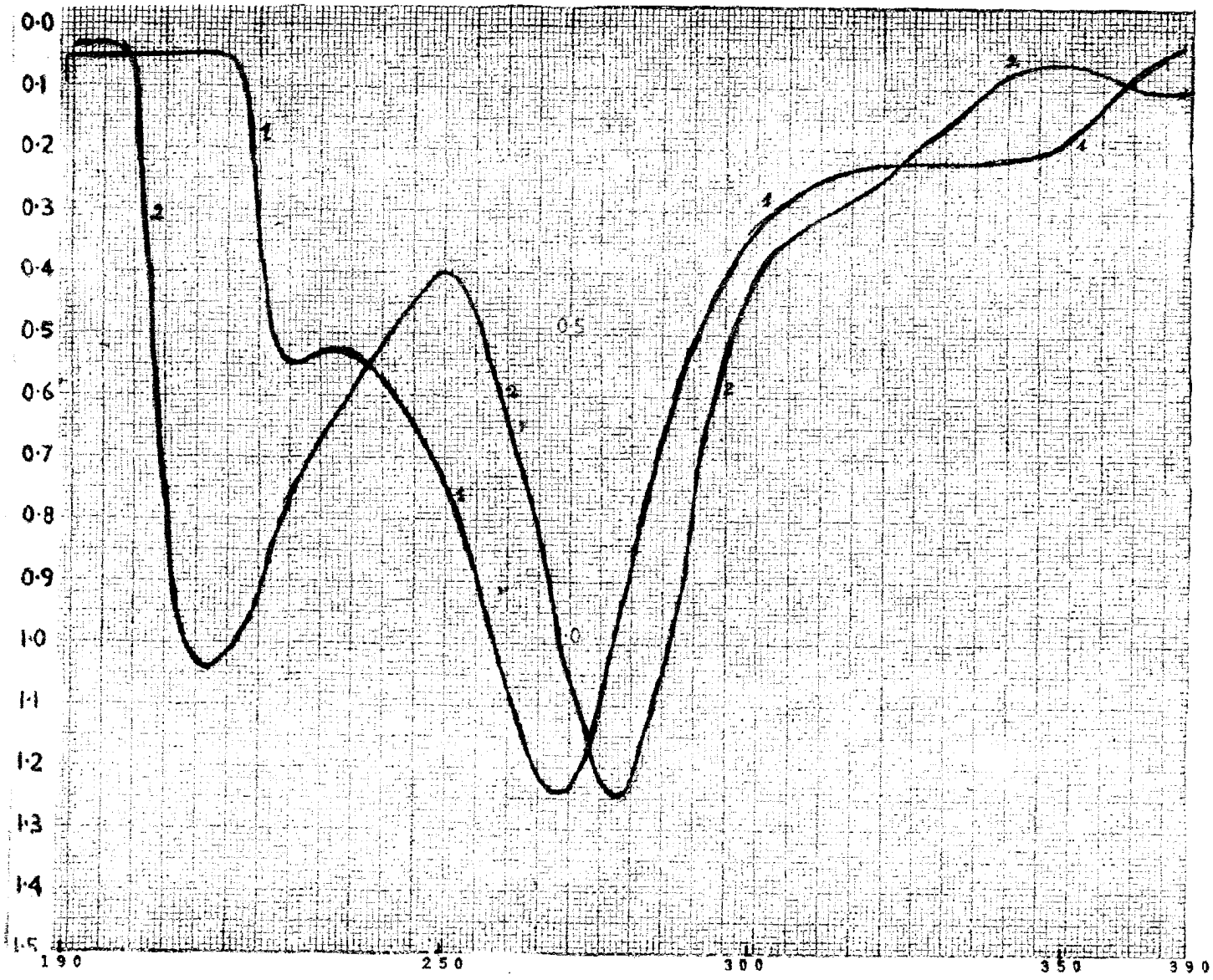


Fig. 18

Espectro no ultravioleta da tectorigenina (Dr-1)
2 mg/100 ml: 1. EtOH + AcONa + H_3BO_3; 2. EtOH + $AlCl_3$

Fig. 19

Espectro no ultravioleta da 7-hidroxi-6-metoxi-3',4'-metilenodioxi-isoflavona (Dr-3)

1 mg/100 ml: 1. MeOH; 2. MeOH + NaOH

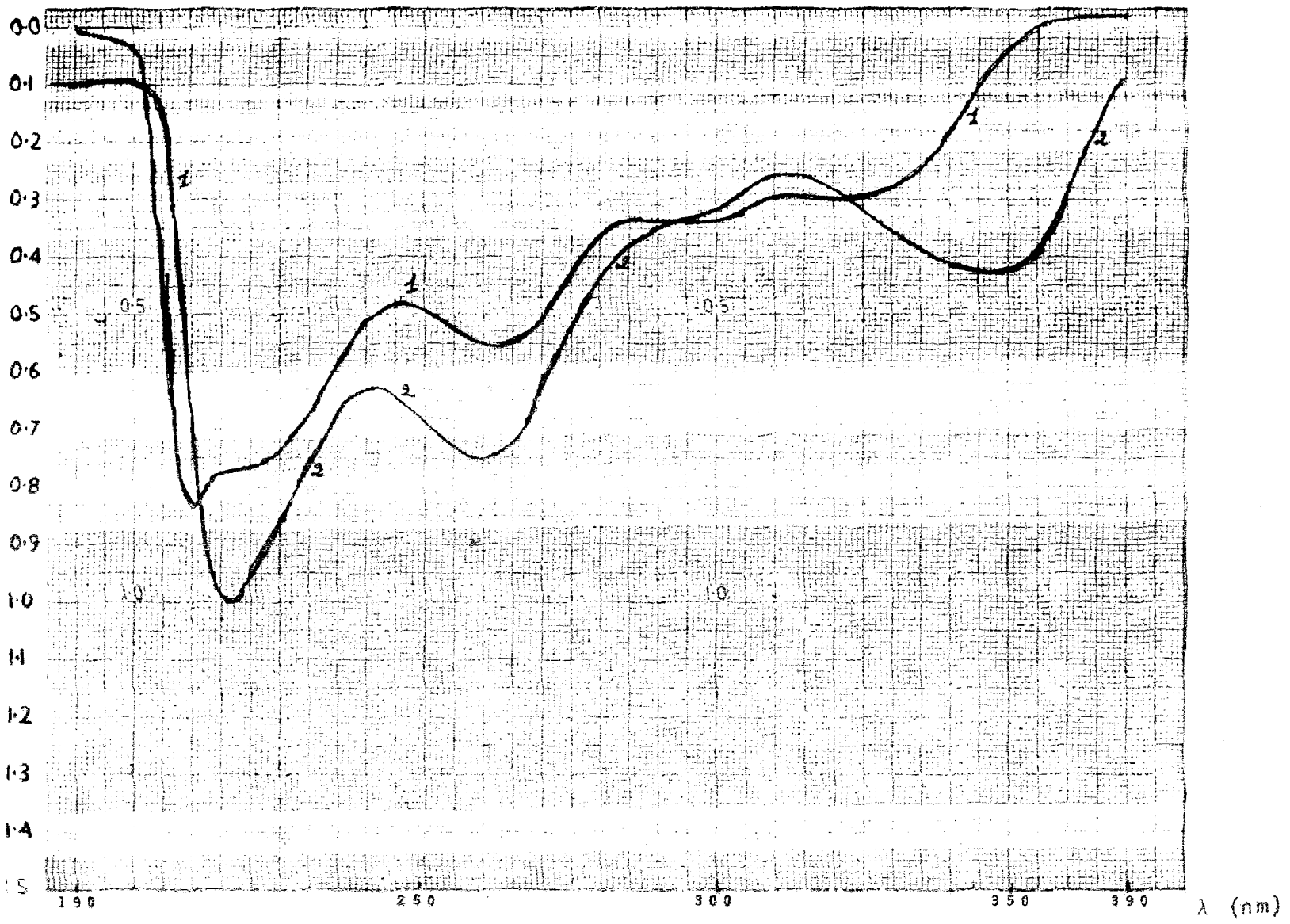


Fig. 20

Espectro no ultravioleta da 7-hidroxi-6-metoxi-3',4'-metilenodioxi-isoflavona (Dr-3)

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

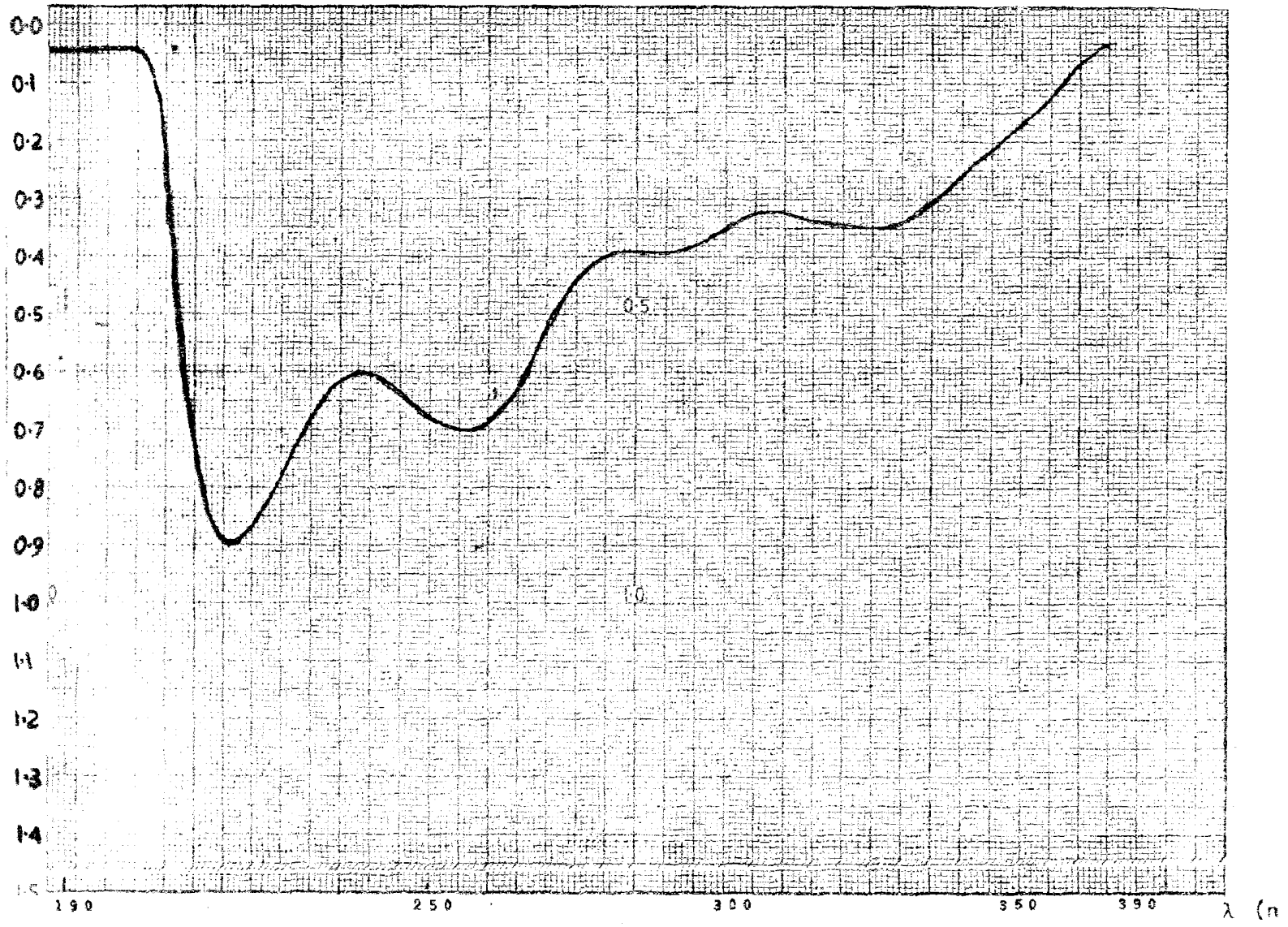


Fig. 21

Espectro no ultravioleta da 7-hidroxi-6-metoxi-3',4'-metilenodioxi-isoflavona (Dr-3)

1 mg/100 ml: MeOH + AcONa + H_3BO_3

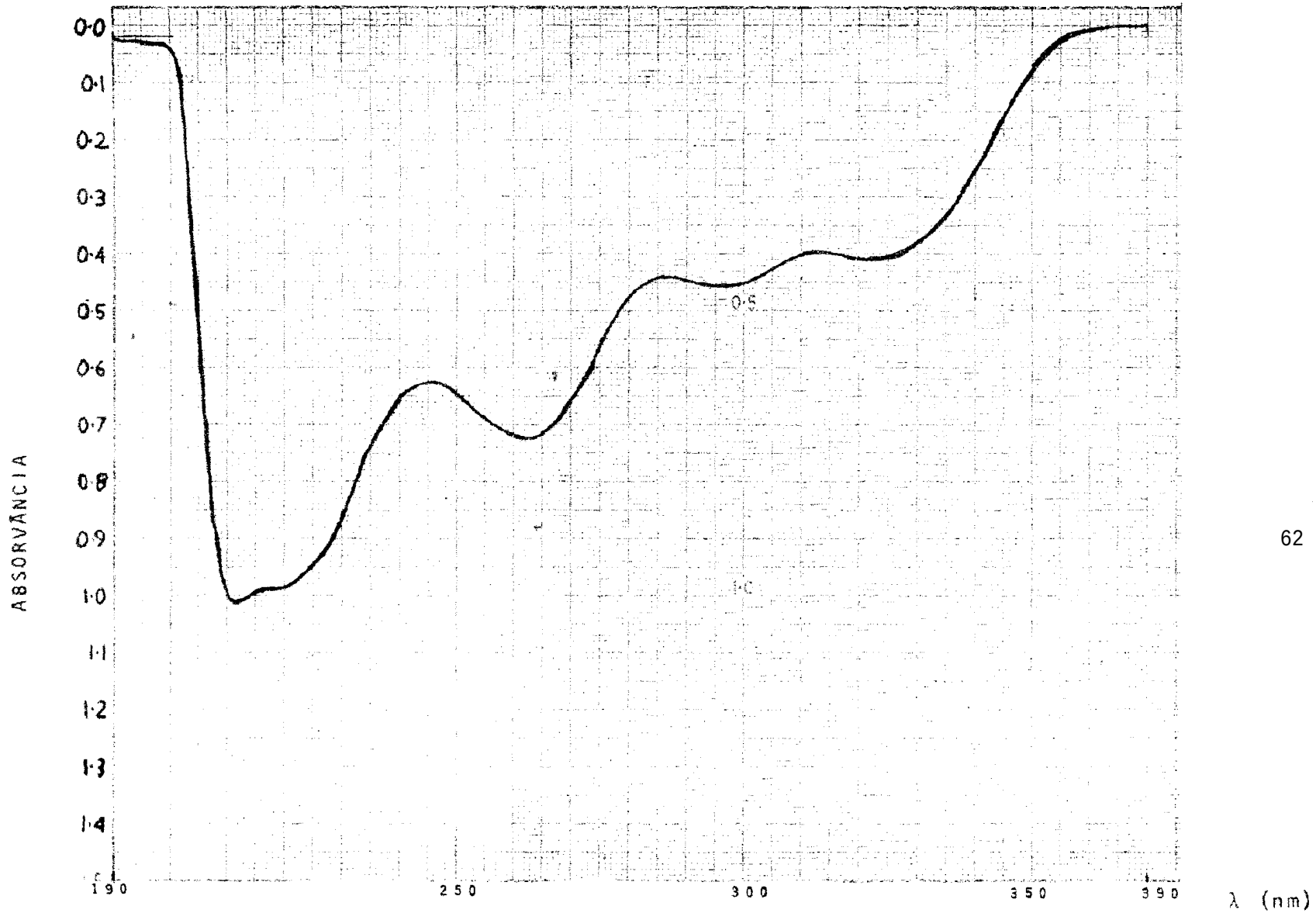


Fig. 22

Espectro no ultravioleta da 7-hidroxi-6-metoxi-3',4'-metilenodioxi-isoflavona (Dr-3)

1 mg/100 ml: MeOH + $AlCl_3$

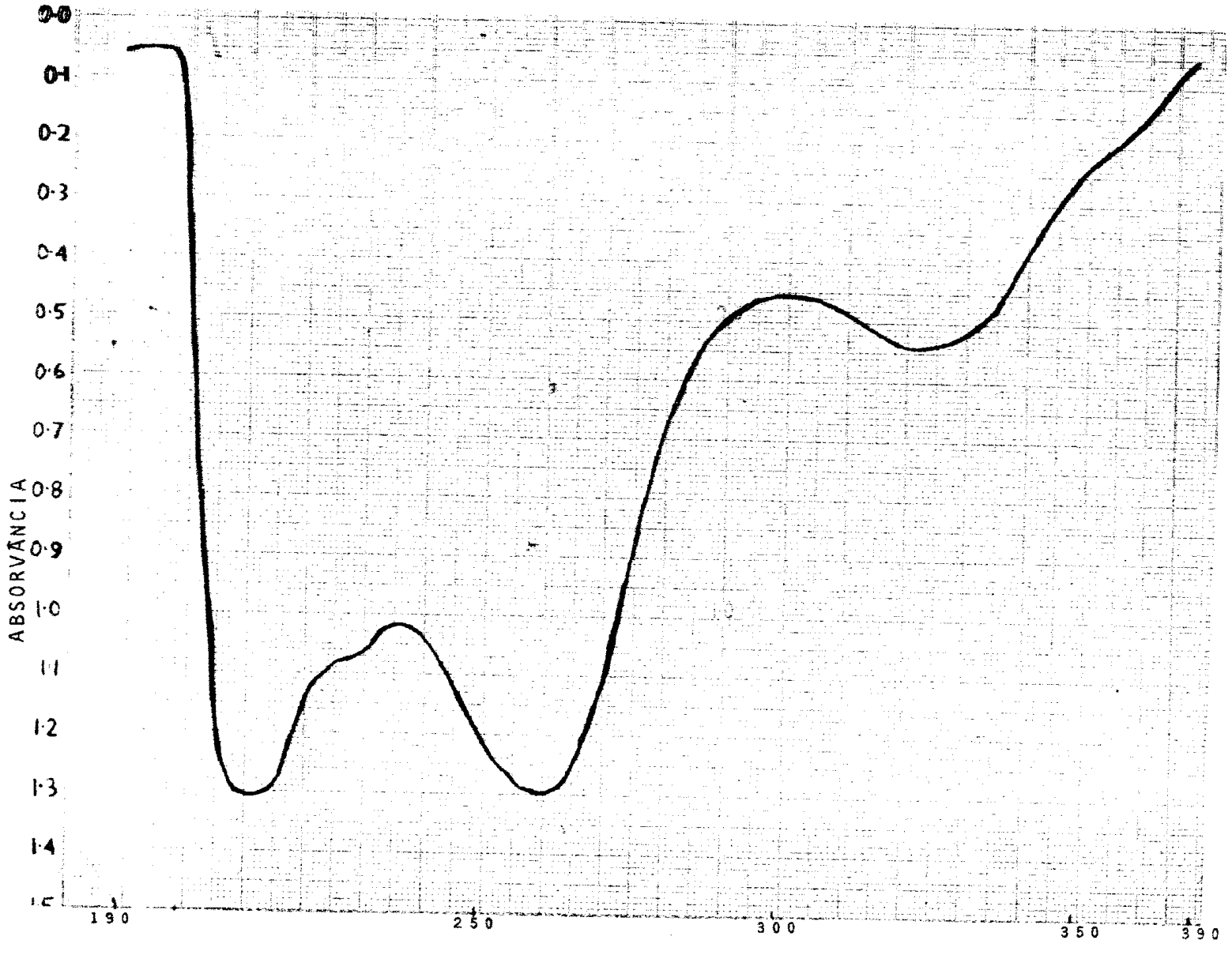


Fig. 23

Espectro no ultravioleta da afromosina (Dr-4)

2 mg/100 ml: EtOH

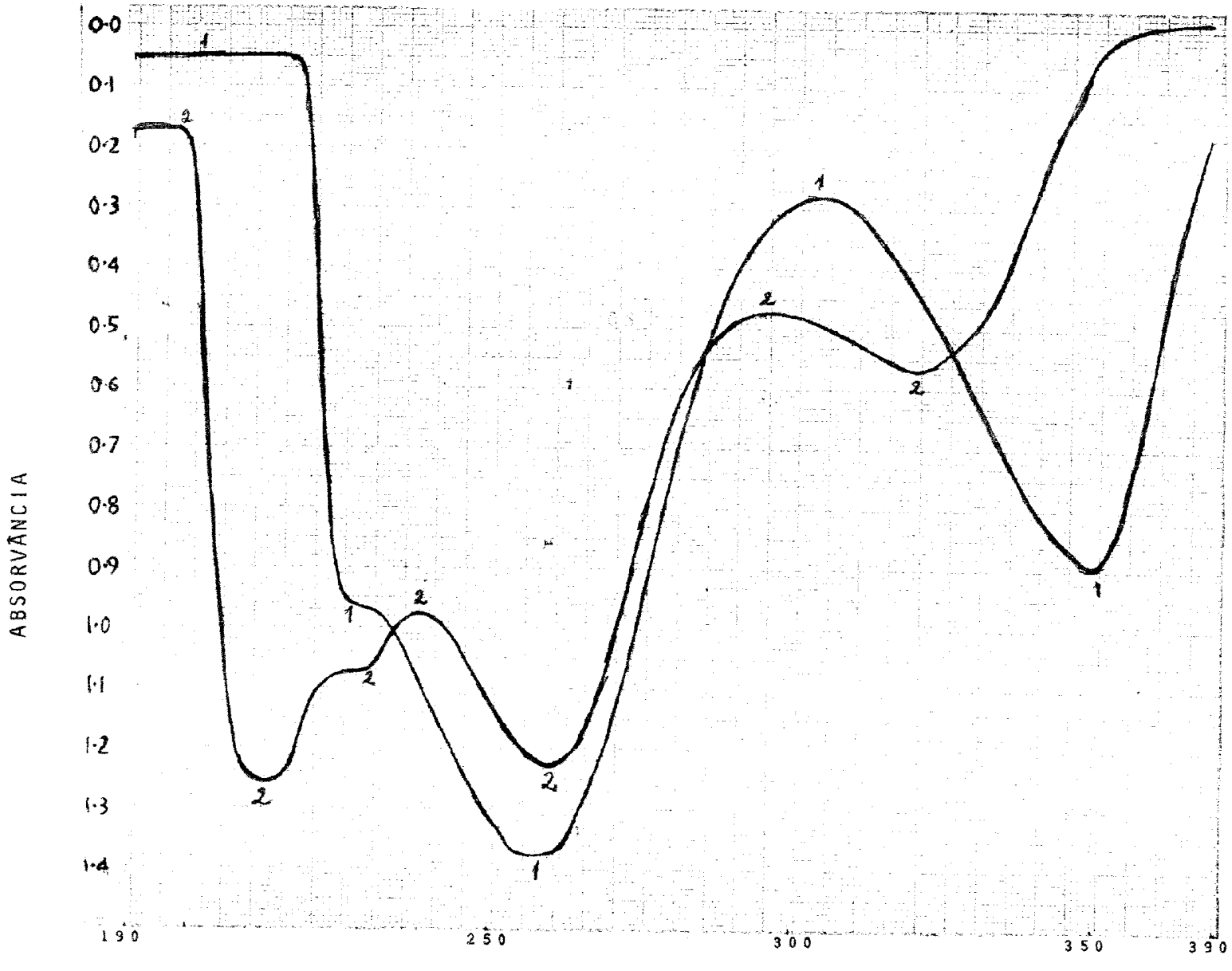


Fig. 24

Espectro no ultravioleta da afromosina (Dr-4)
2 mg/100 ml: 1. EtOH + NaOH; 2. EtOH + NaOH + HCl

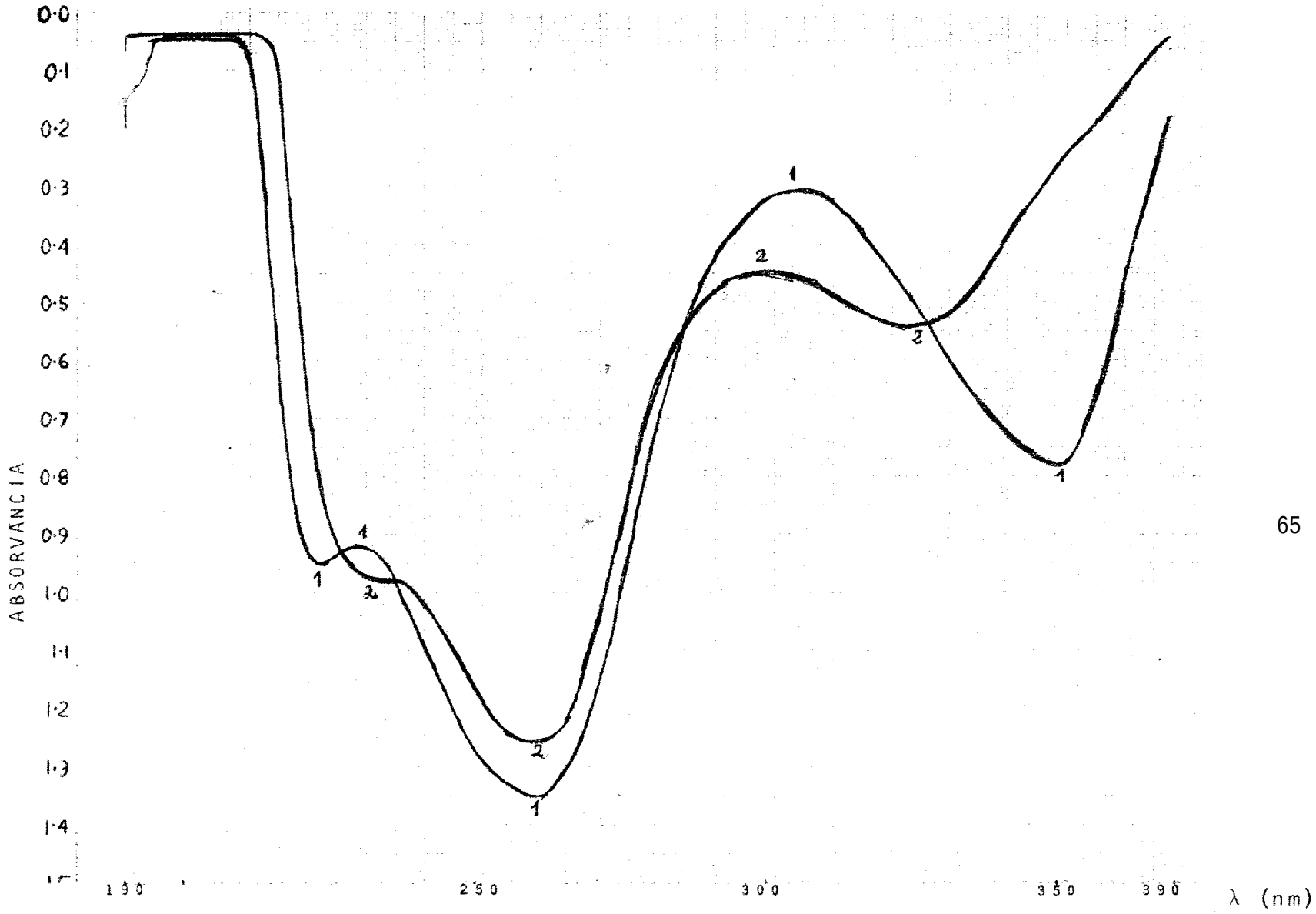


Fig. 25

Espectro no ultravioleta da afromosina (Dr-4)
2 mg/100 ml: 1. EtOH + AcONa; 2. EtOH + AcONa + H_3BO_3

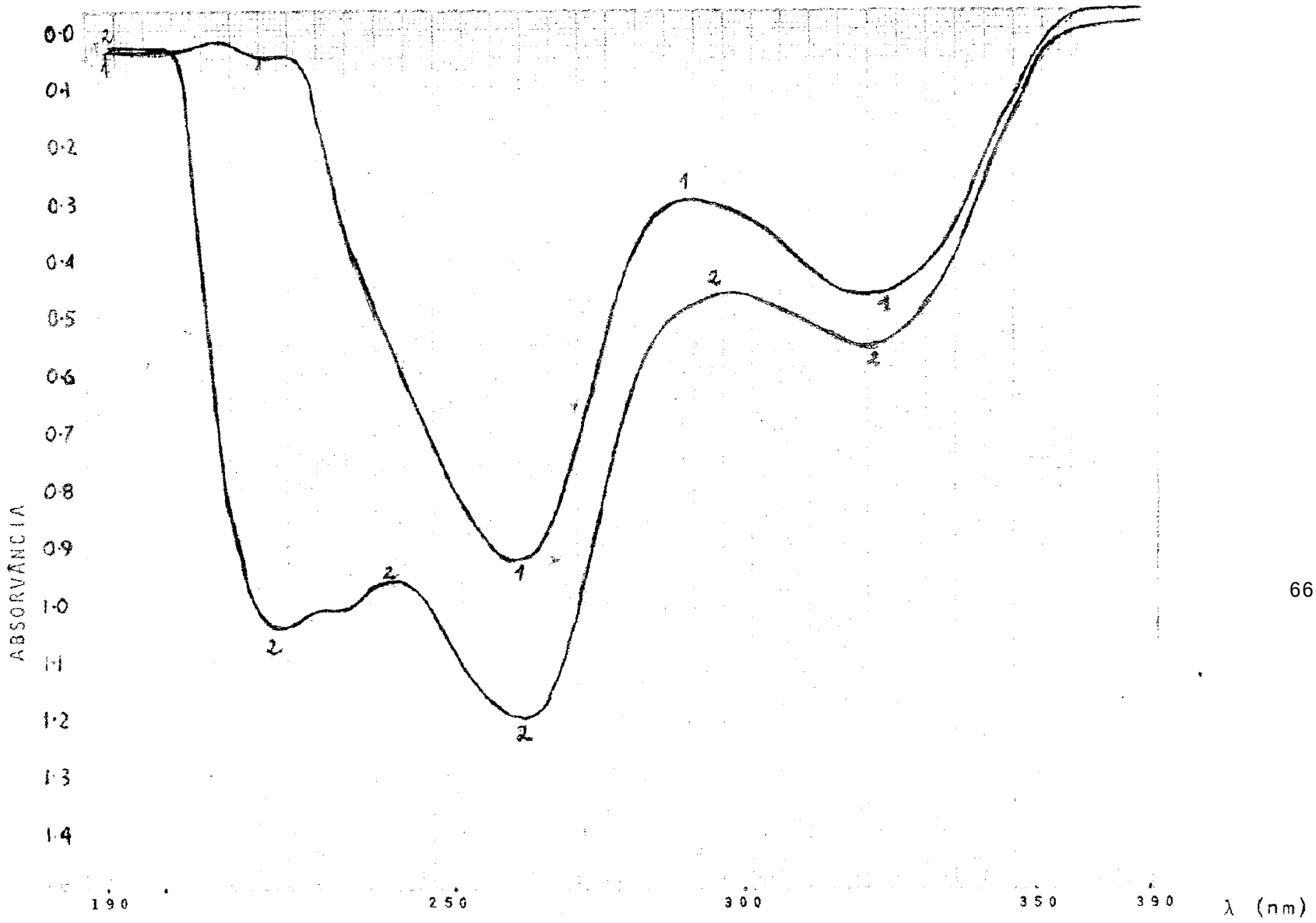


Fig. 26

Espectro no ultravioleta da afromosina (Dr-4)

2 mg/100 ml: 1. EtOH + $AlCl_3$; 2. EtOH + $AlCl_3$ + HCl

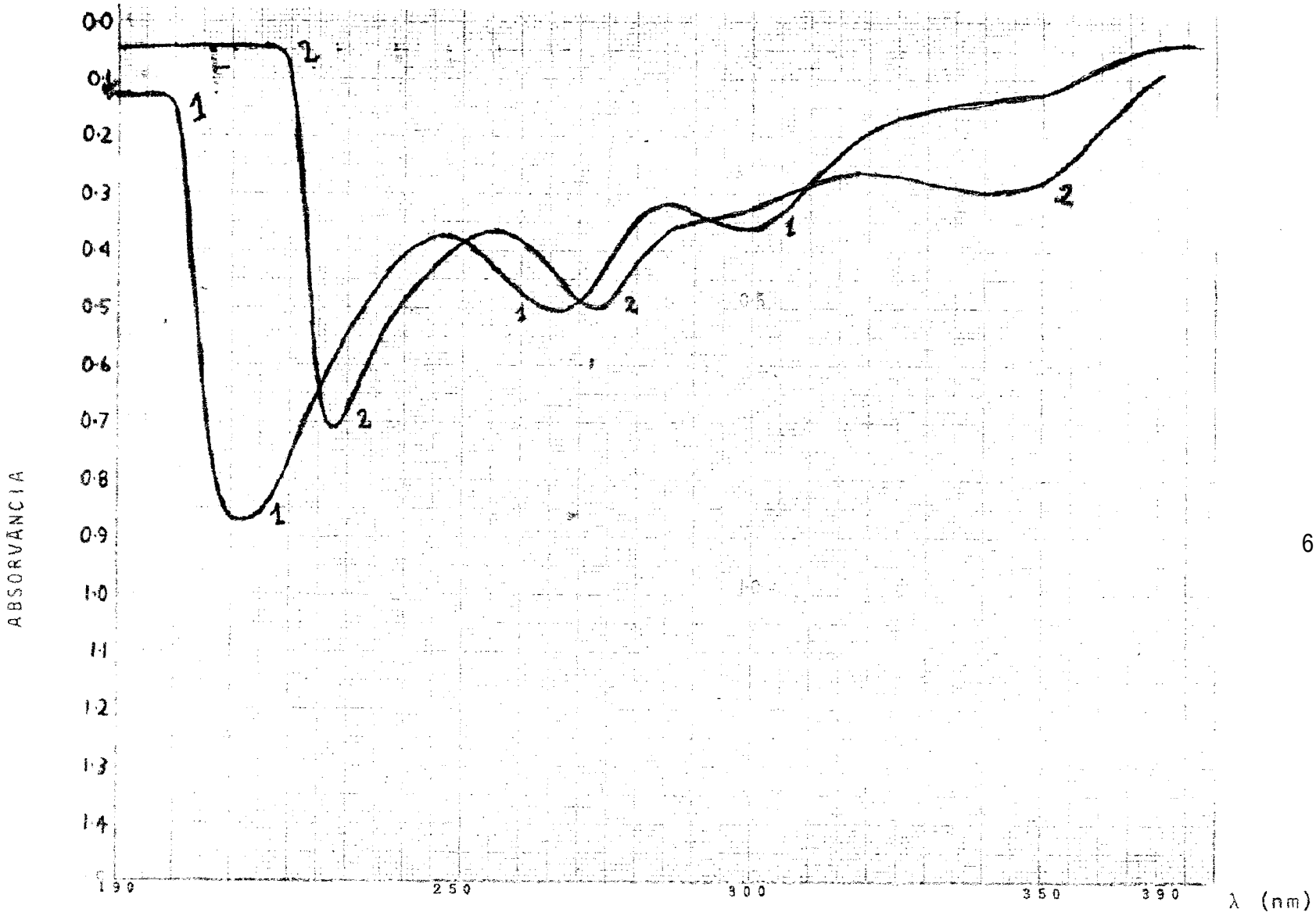


Fig. 27

Espectro no ultravioleta da caviunina (Dr-6)

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

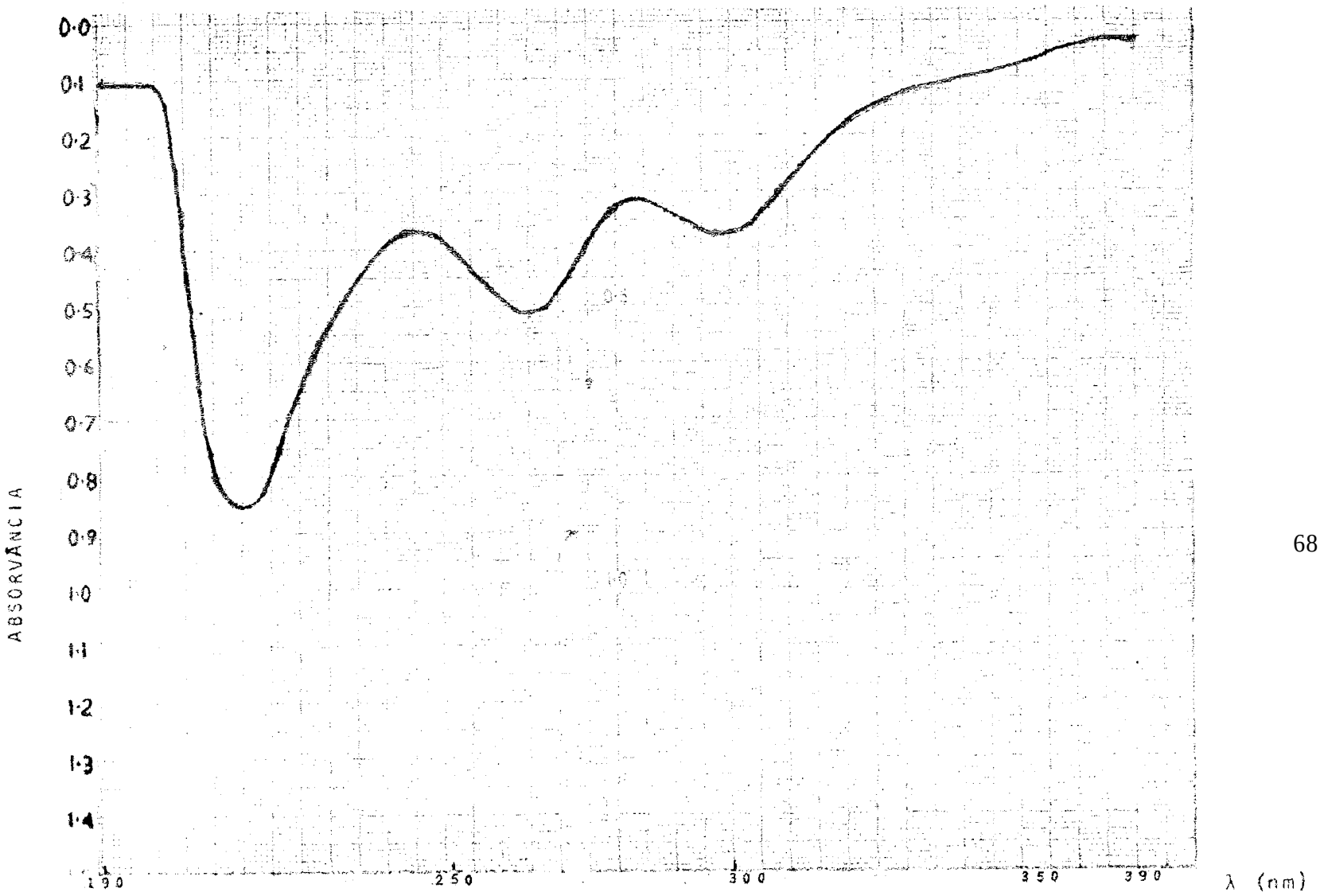


Fig. 28

Espectro no ultravioleta da caviunina (Or-6)

1 mg/100 ml: EtOH + NaOH + HCl

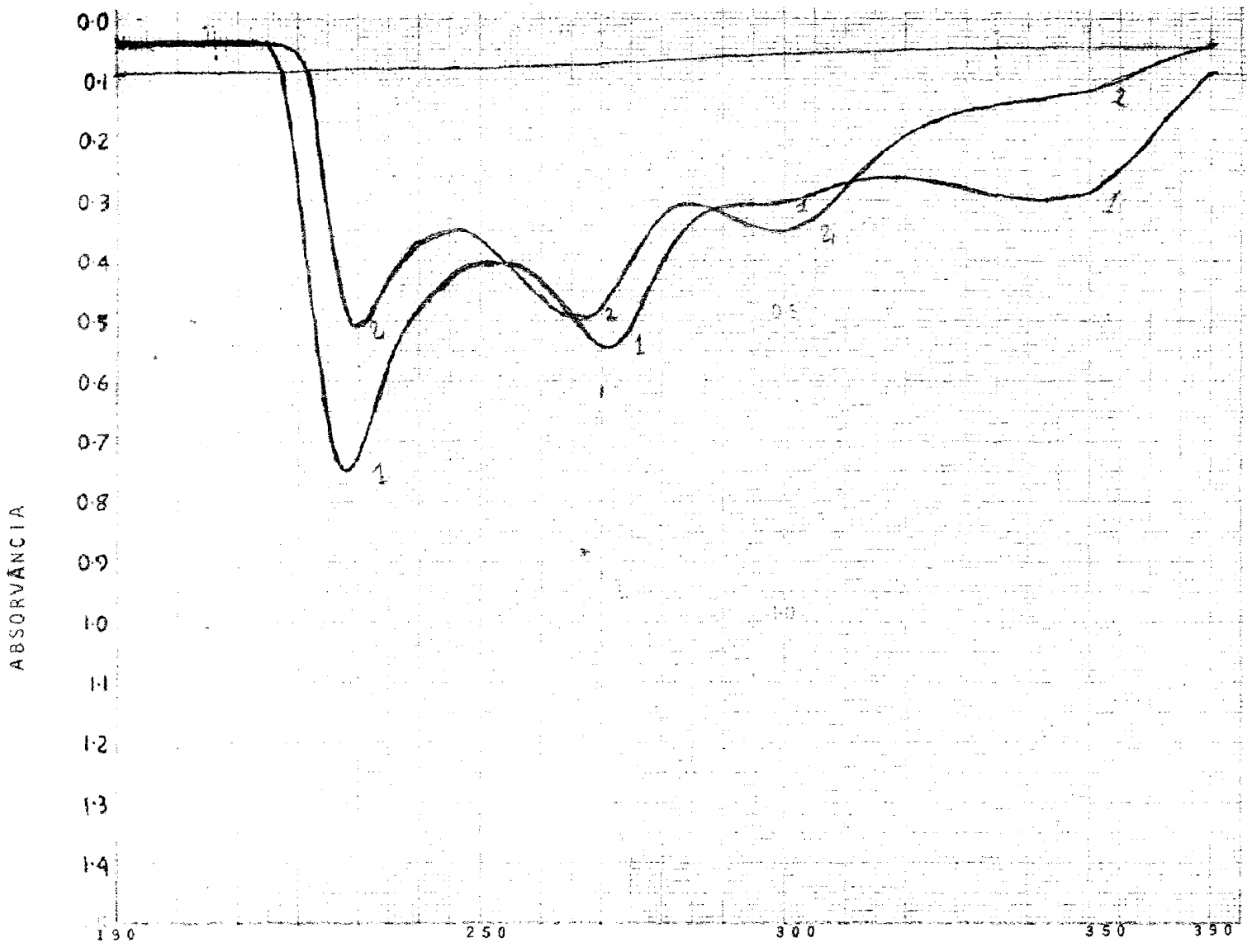


Fig. 29

Espectro no ultravioleta da caviunina (Dr-6)

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

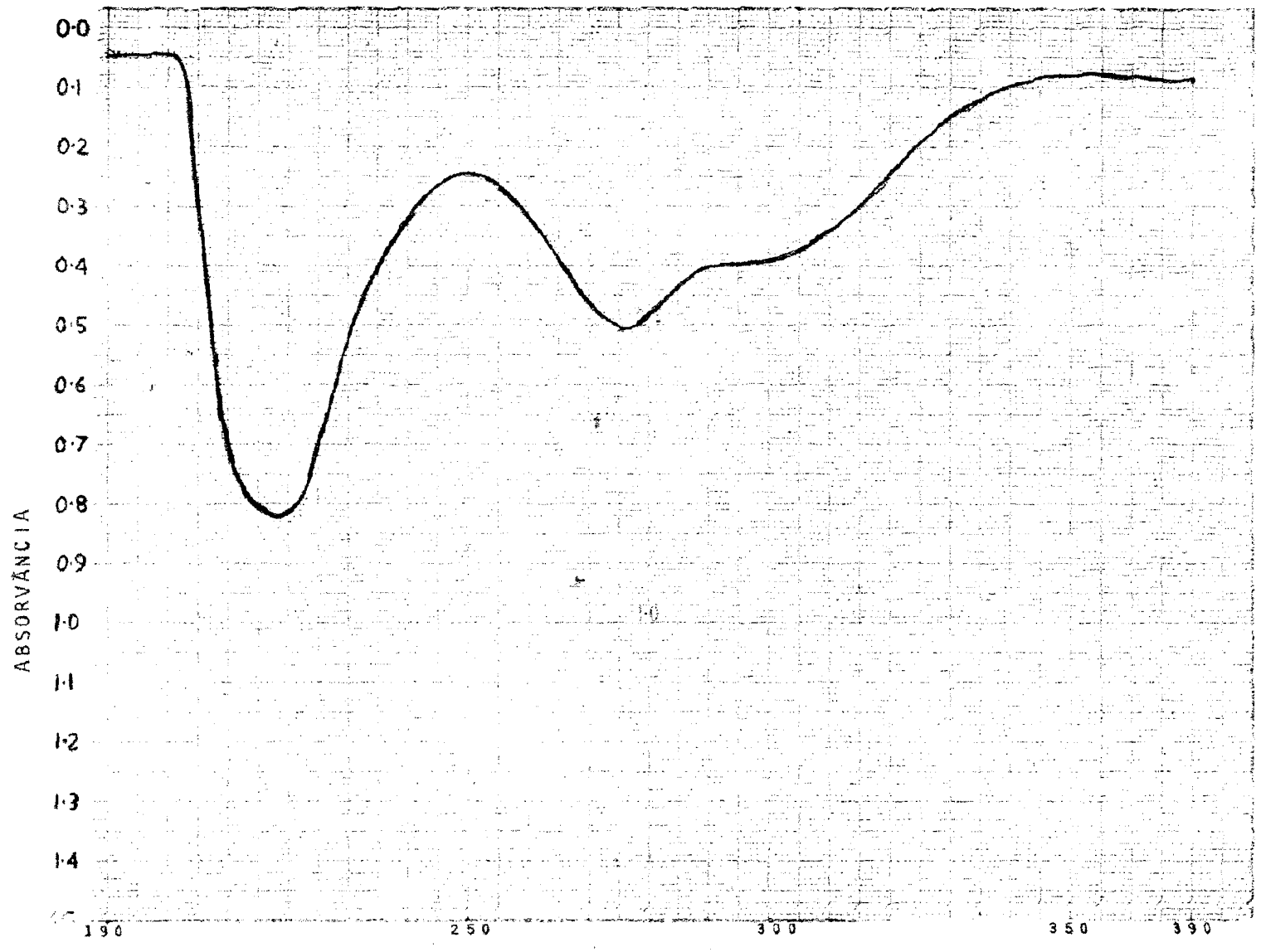


Fig. 30

Espectro no ultravioleta da caviunina (Dr-6)

1 mg/100 ml: EtOH + $AlCl_3$

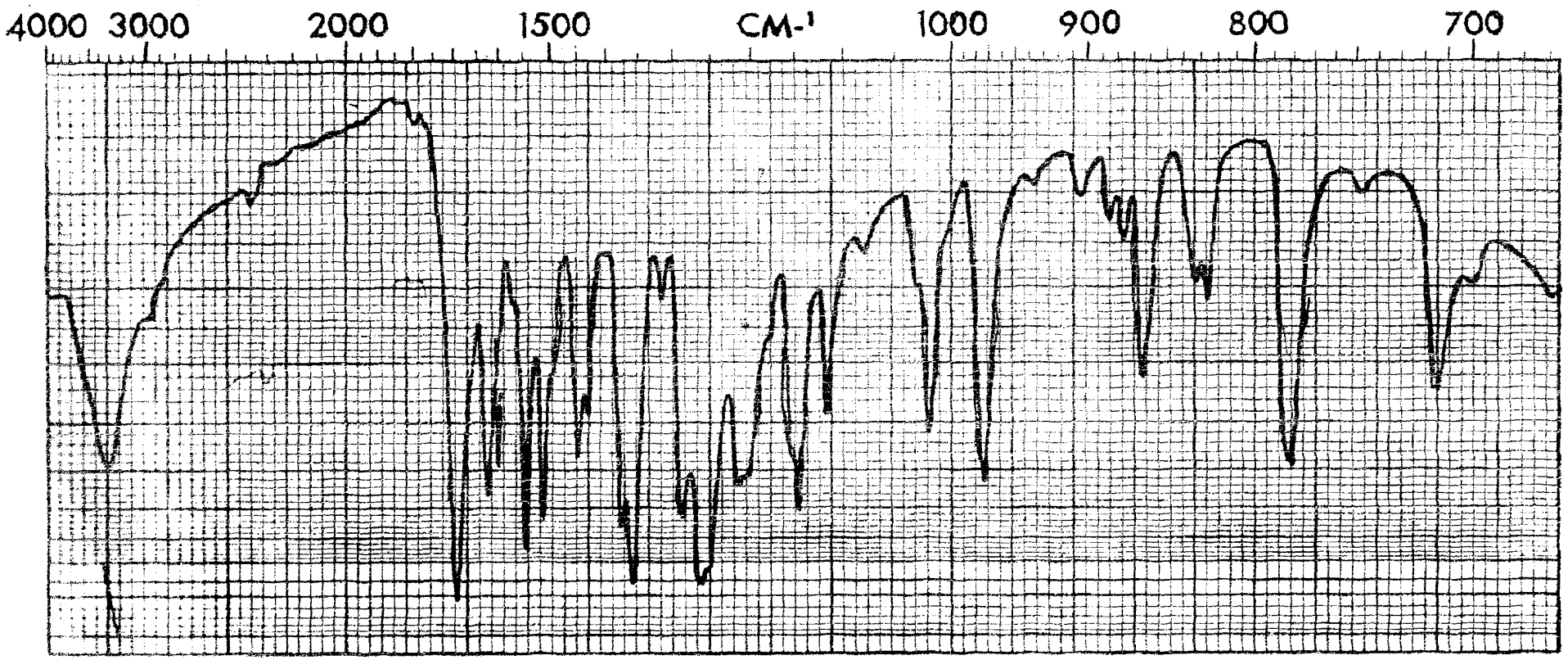


Fig. 31

Espectro no infravermelho da dalbergina (Dr-2), KBr

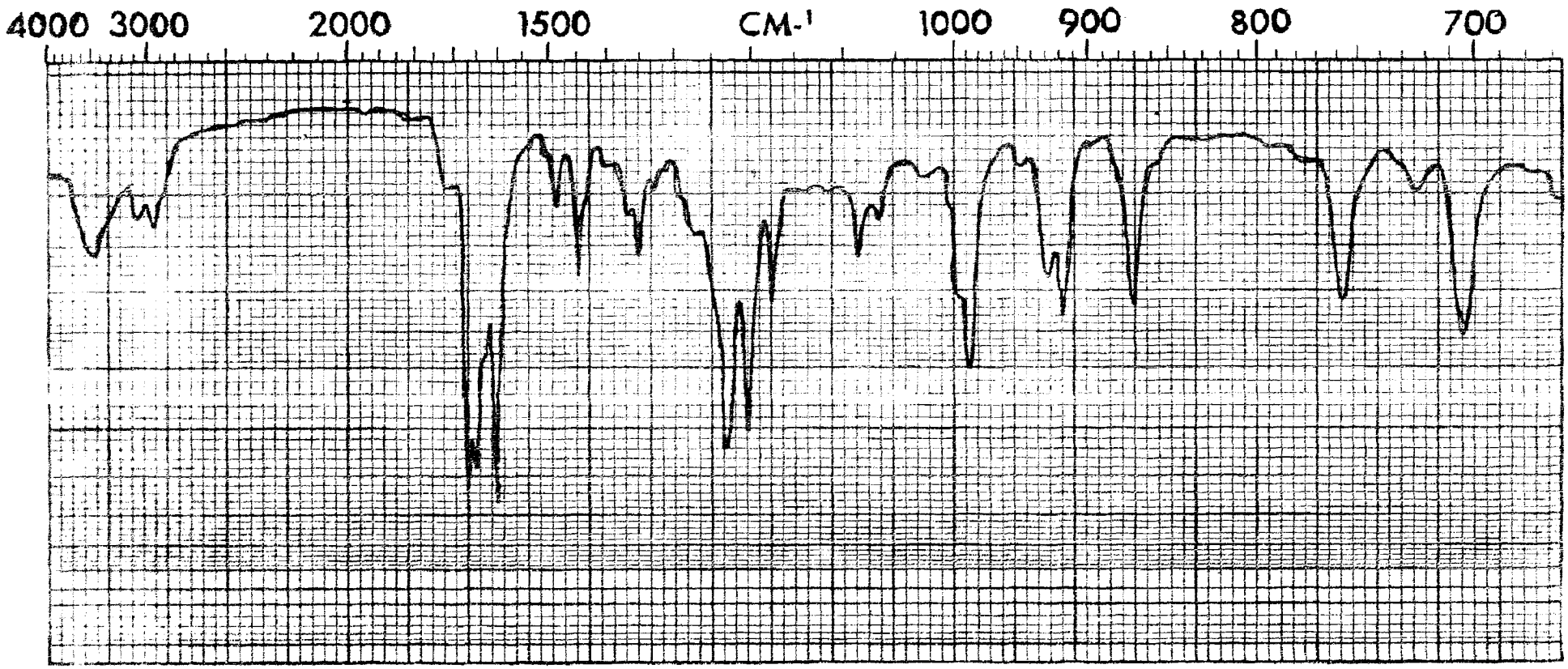


Fig. 32

Espectro no infravermelho da S-4-metoxidalbergiona (Dr-5), KBr

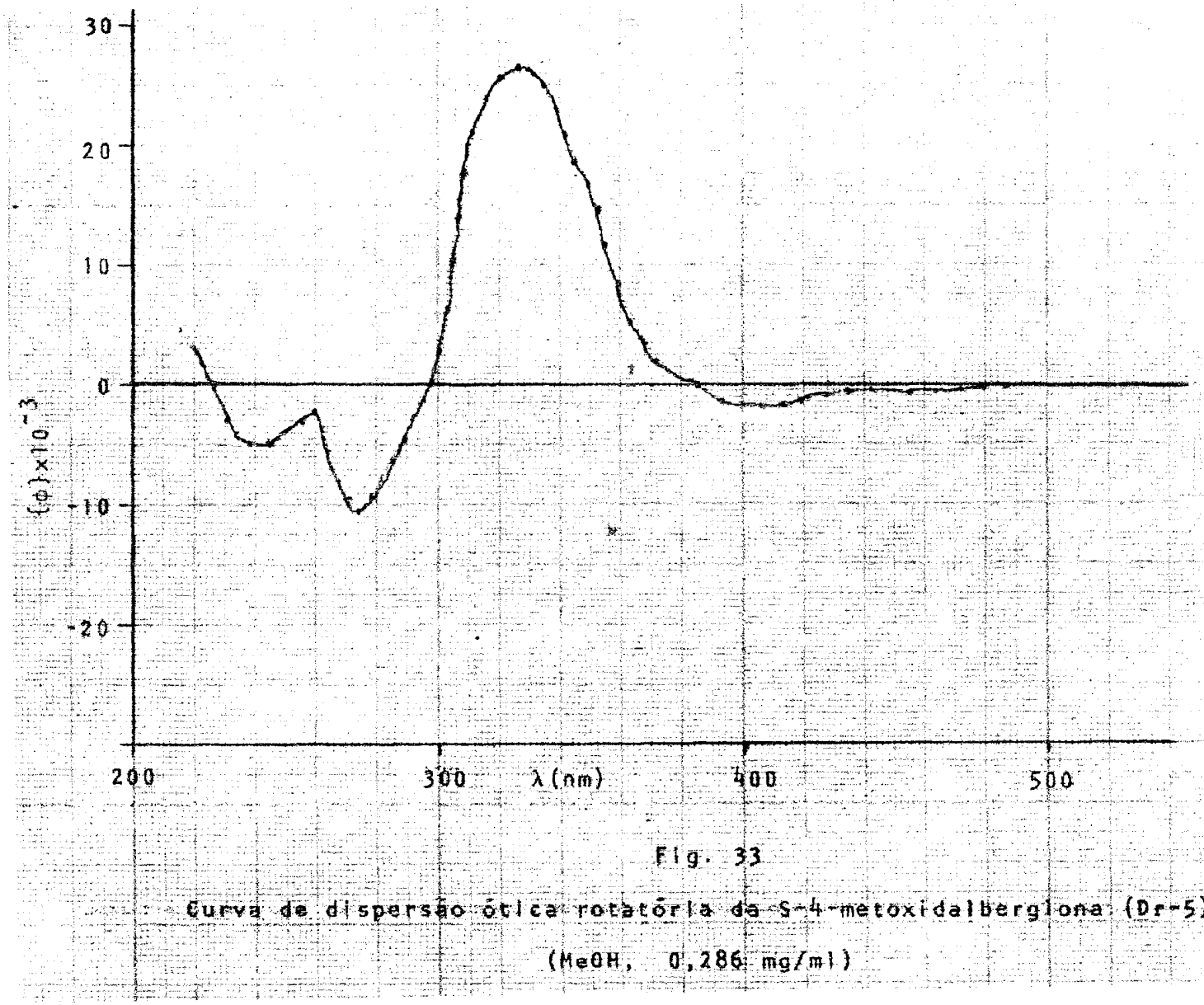


Fig. 33

Curva de dispersão óticа rotatória da S-4-metoxidalberglona (Dr-5)

(MeOH, 0,286 mg/ml)

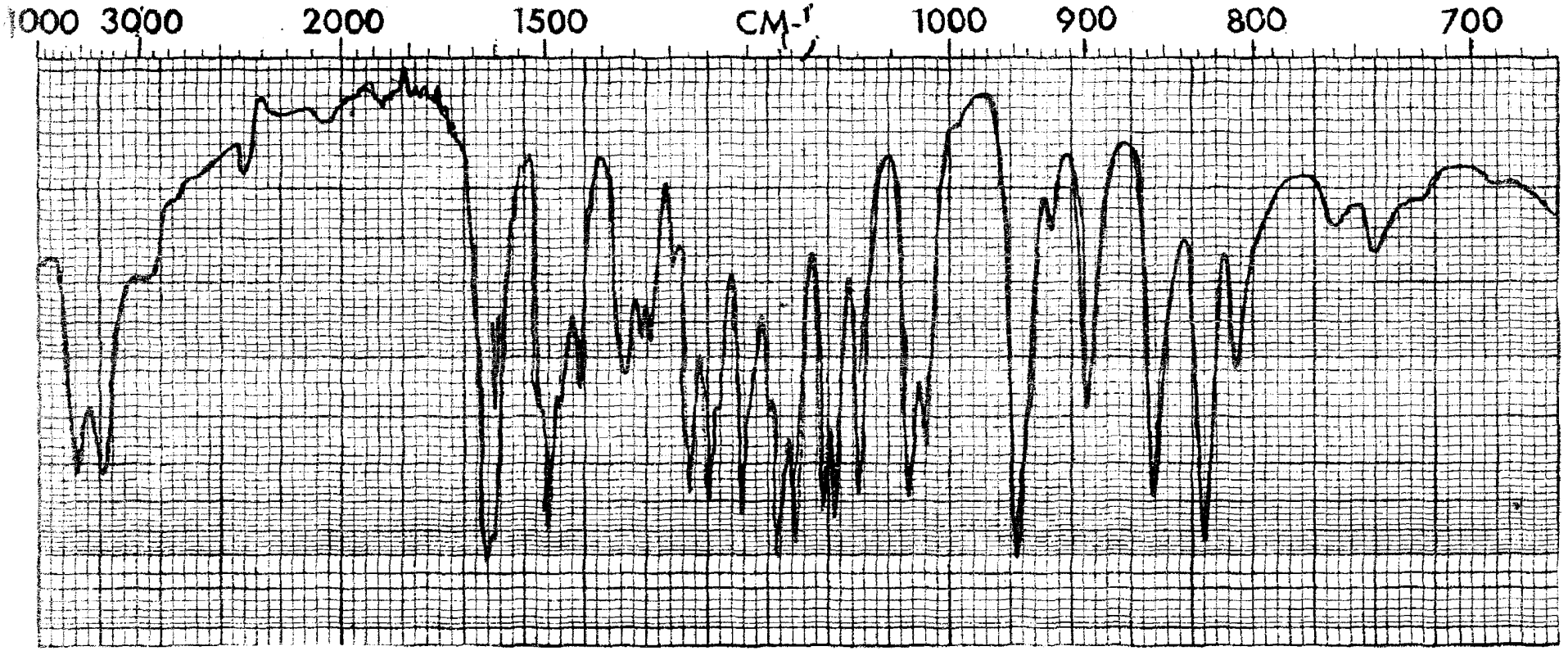


Fig. 34

Espectro no infravermelho do (+)-3-hidroxi-9-metoxipterocarpano (Dr-7), KBr

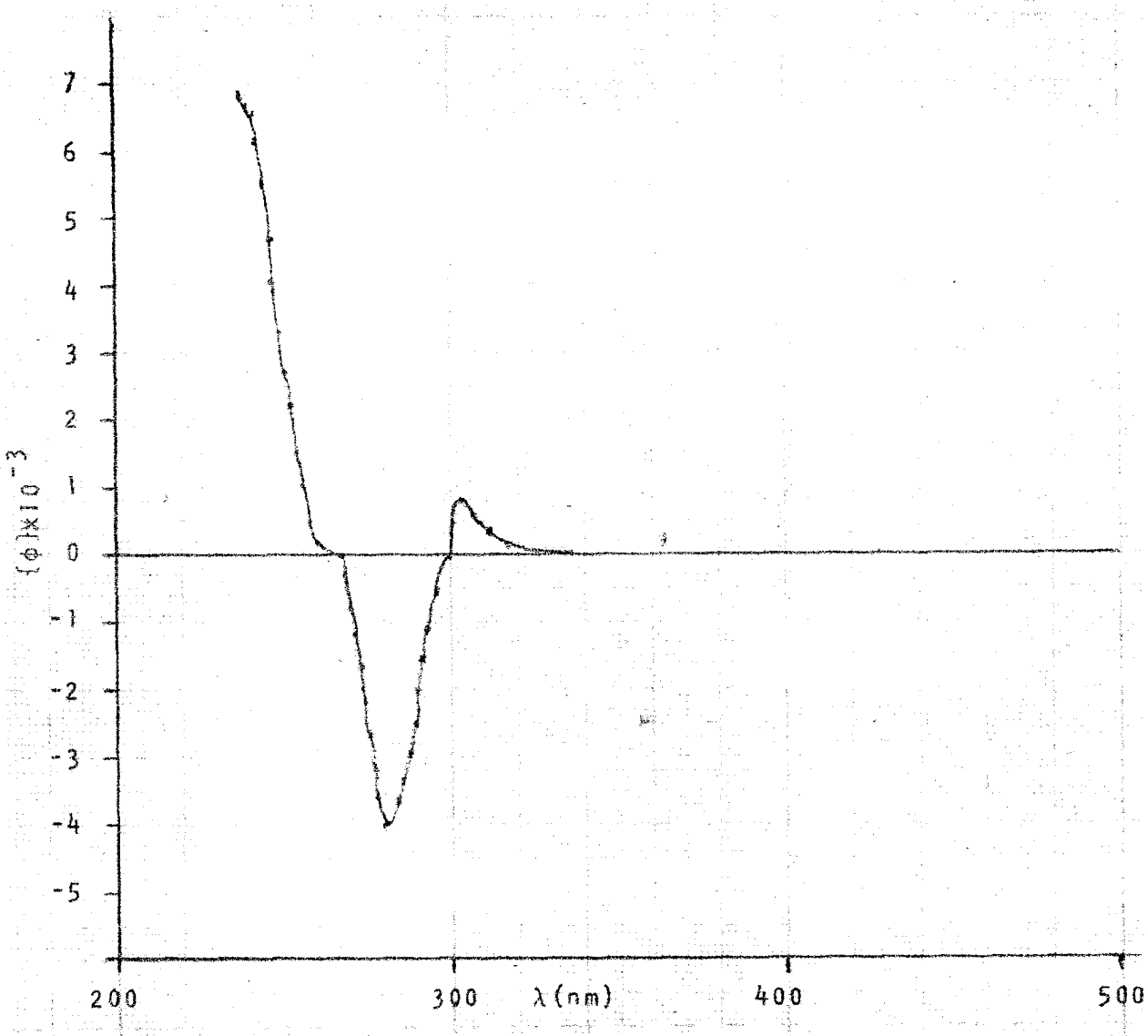


Fig. 35

Curva de dispersão ótica rotatória do (+)-3-hidroxi-9-metoxipterocarpano (Dr-7)

(EtOH, 0,25 mg/ml)

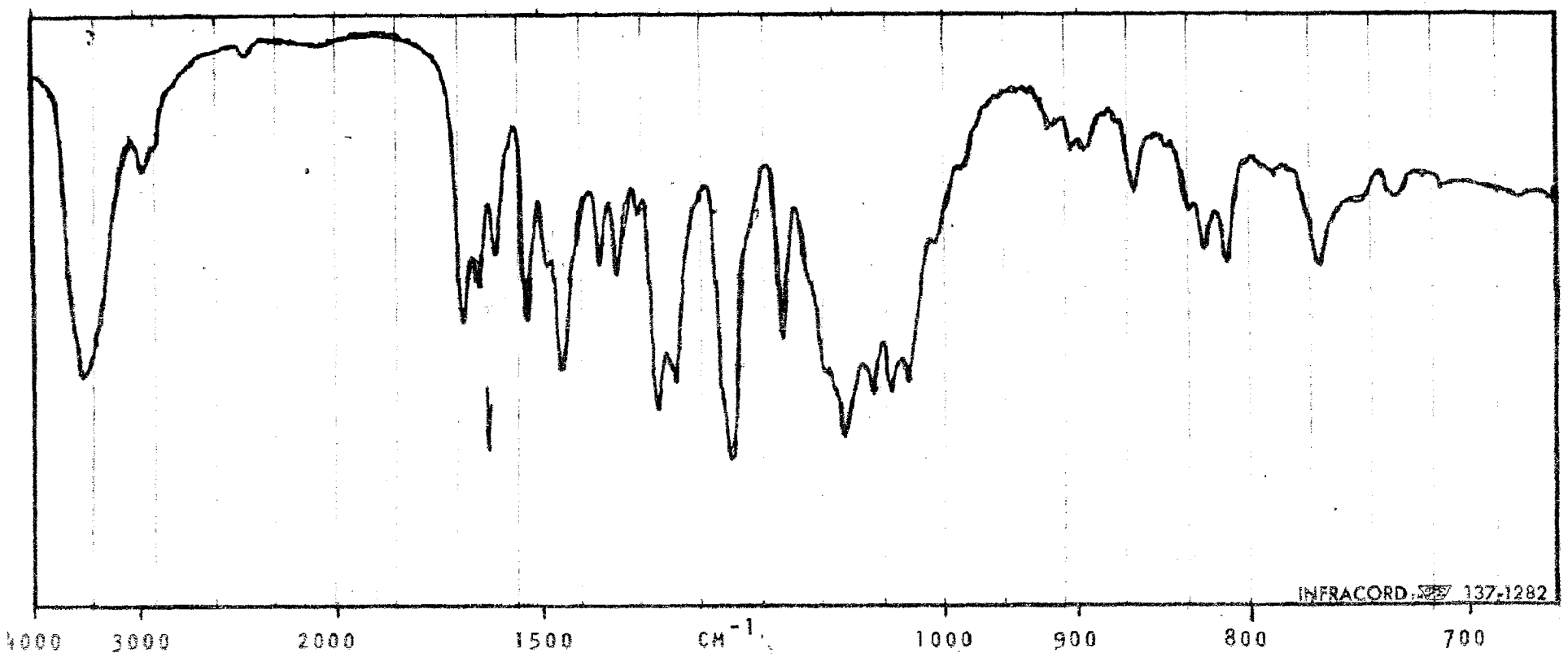


Fig. 36

Espectro no infravermelho da 7-O-glicosilcaviunina (Dr-8), KBr

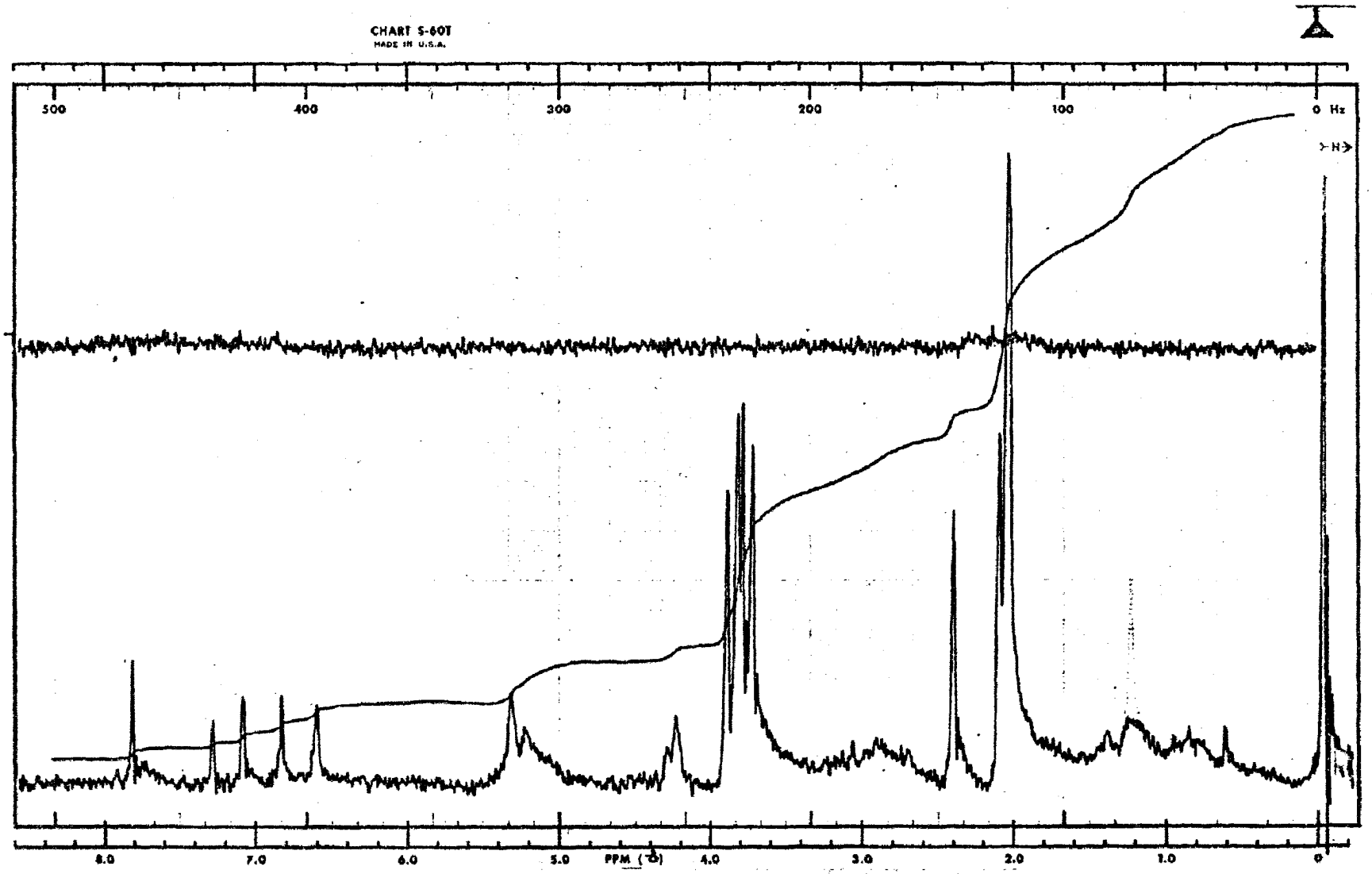


Fig. 37
Espectro de RMN do derivado acetilado da 7-O-glicosilcaviunina (Dr-8-Ac), $CDCl_3$ a 60 MHz - largura da varredura 500 Hz

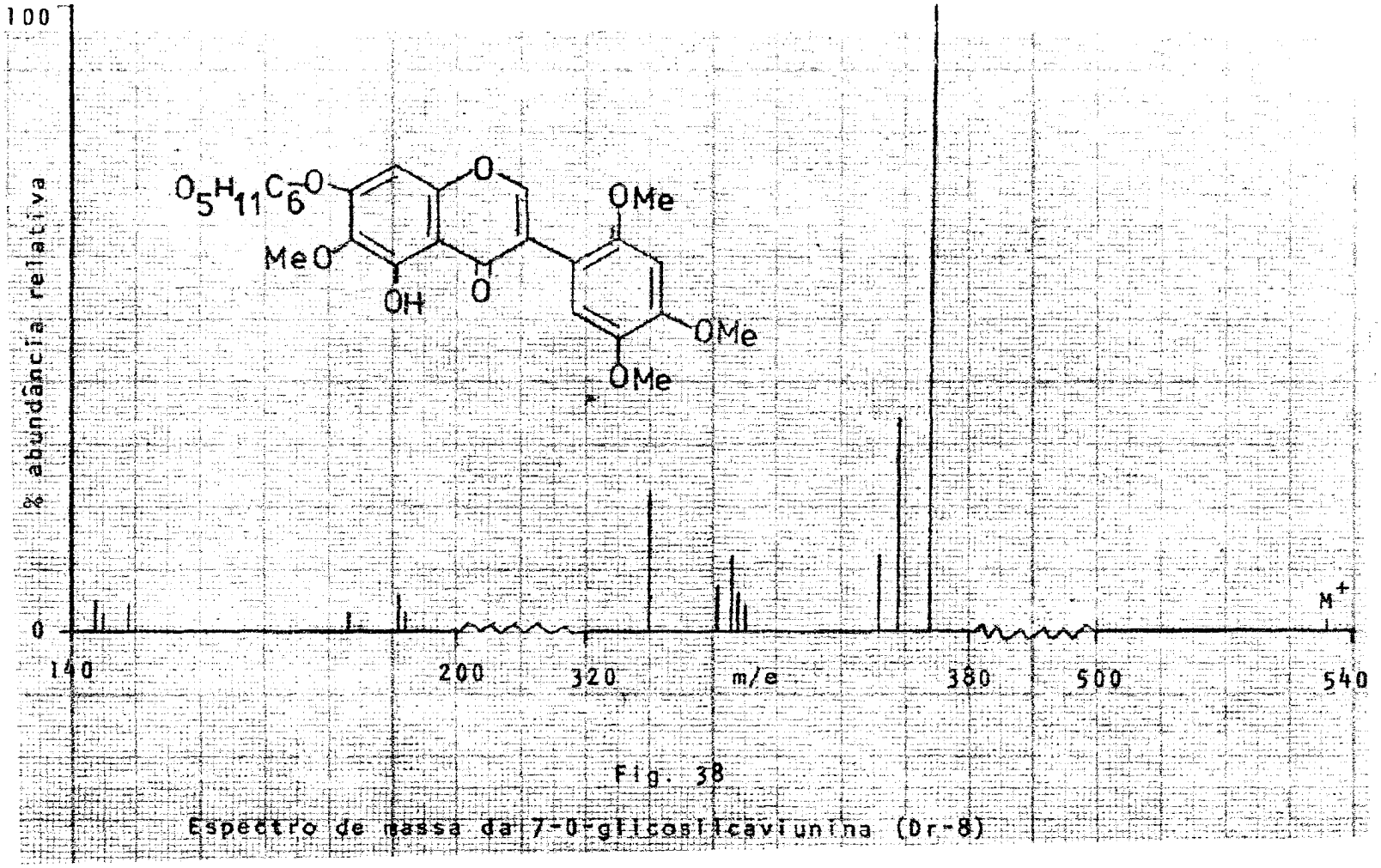


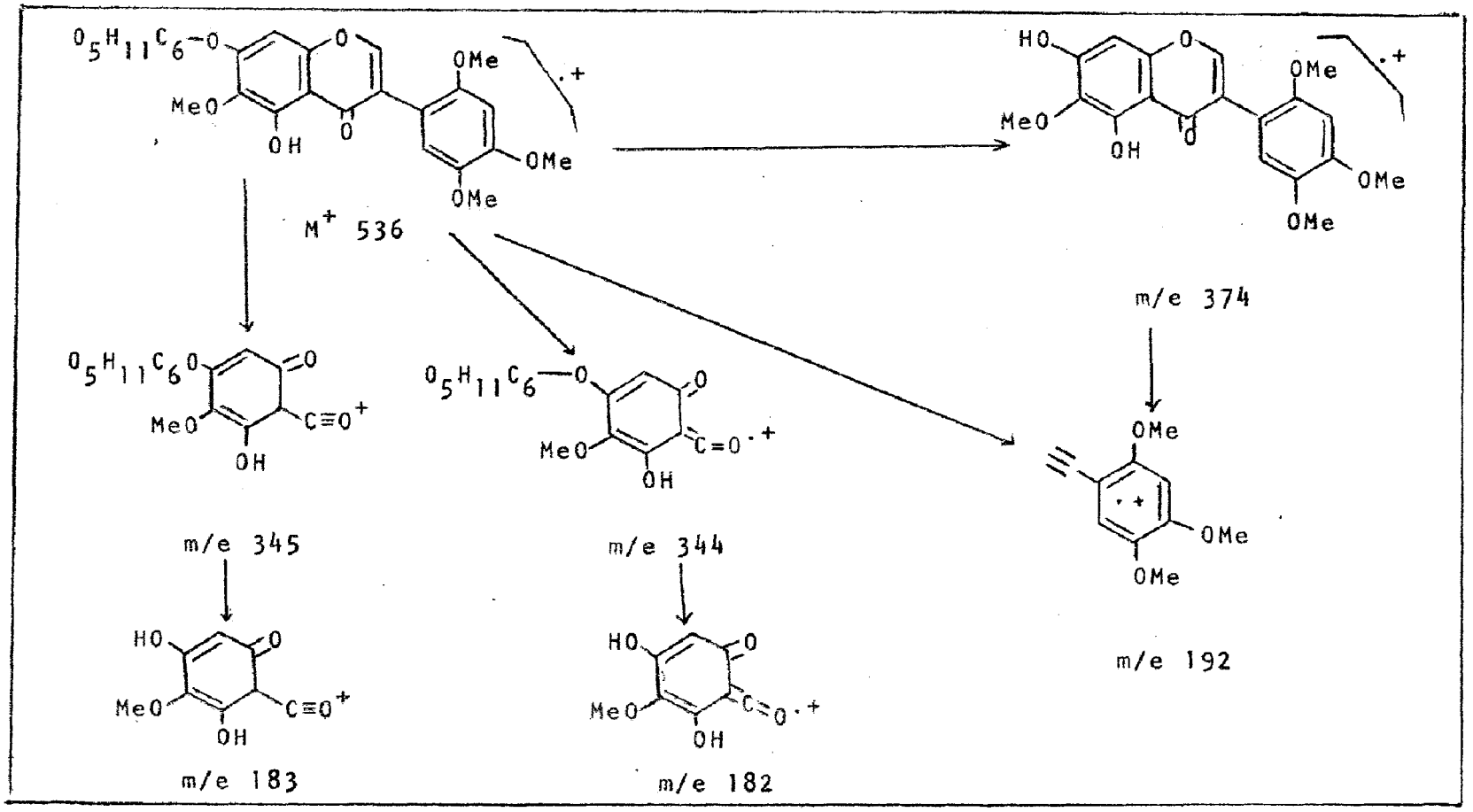
Fig. 38

Espectro de massa da 7-O-glicosilcaviunina (Dr-8)

Quadro 1

Caminhos principais de fragmentação da 7-O-glicosilcaviunina (Dr-8)

no espectrômetro de massa.



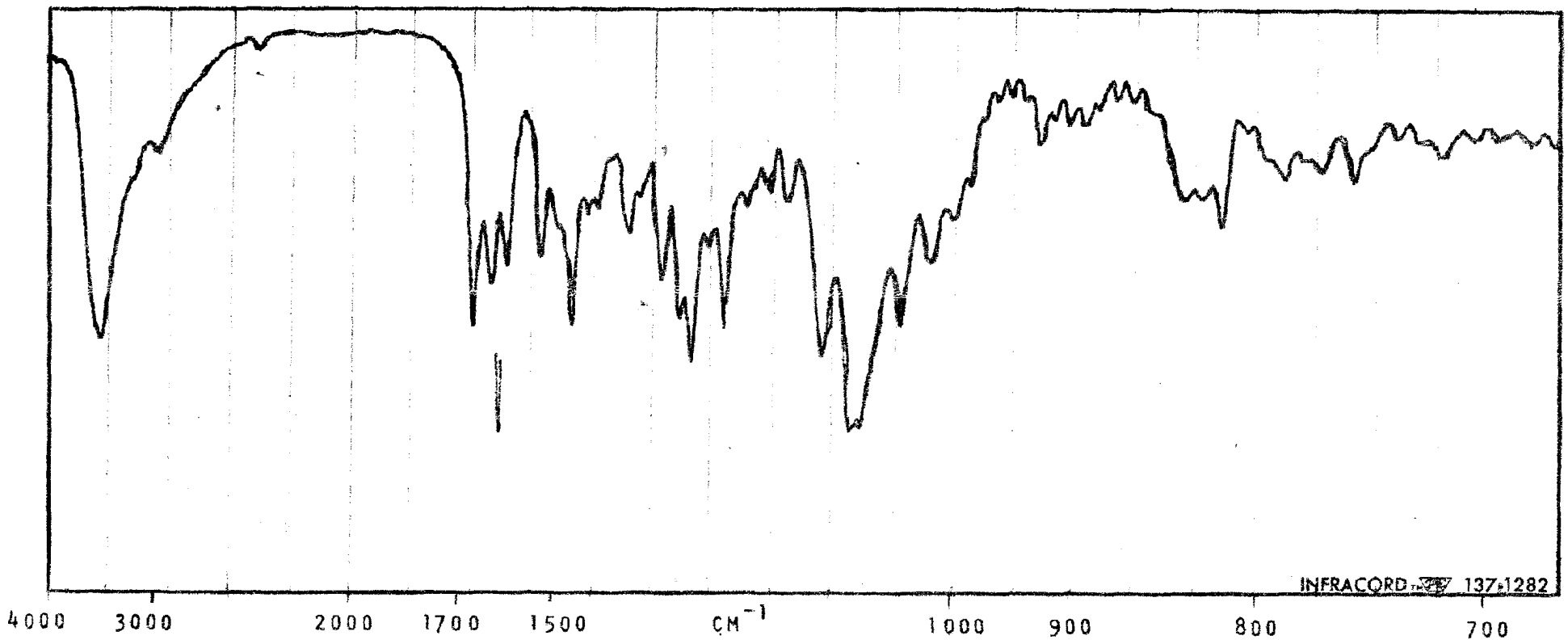


Fig. 39

Espectro no infravermelho da tectoridina (Dr-9), KBr

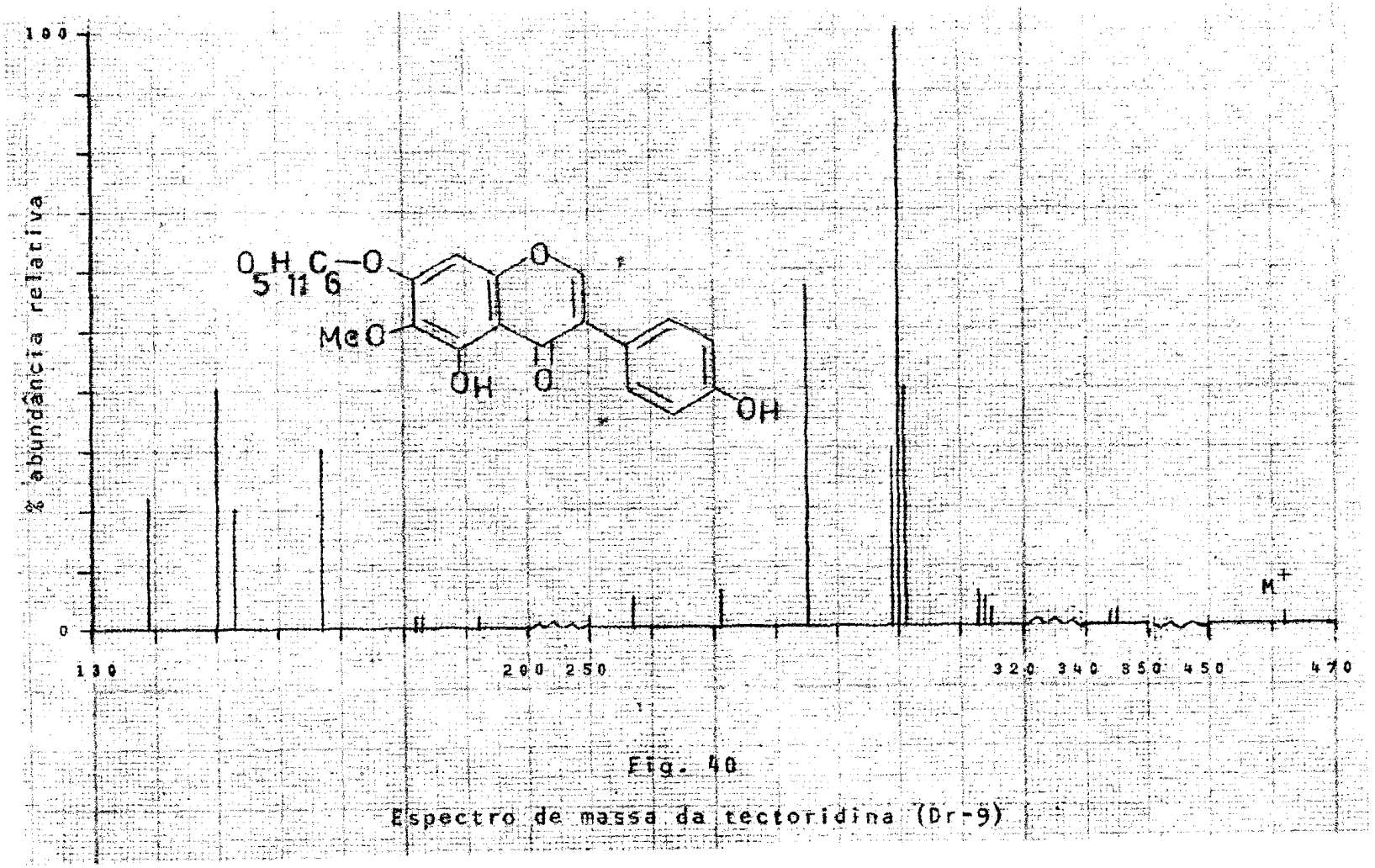


Fig. 40

Espectro de massa da tectoridina (Dr-9)

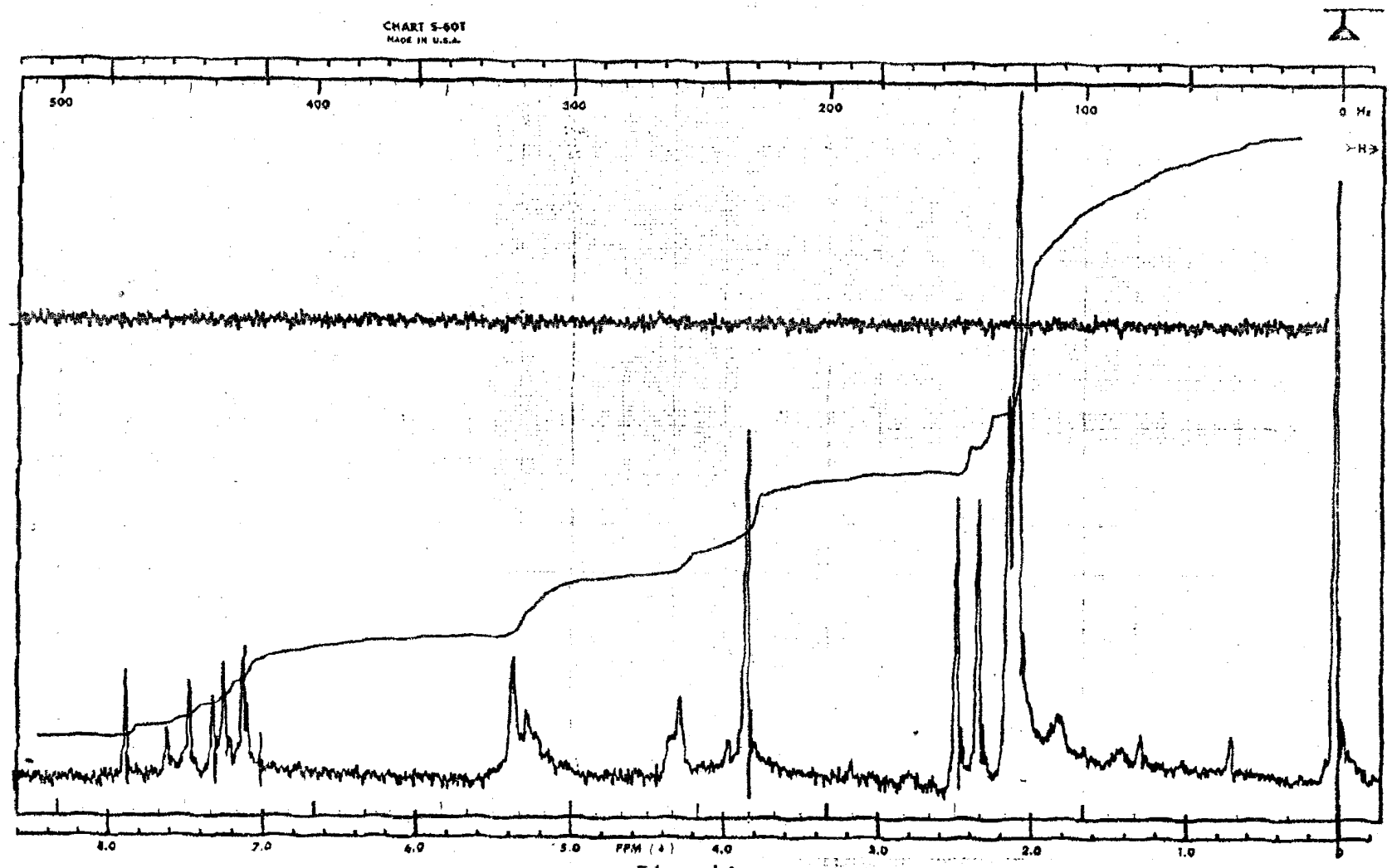
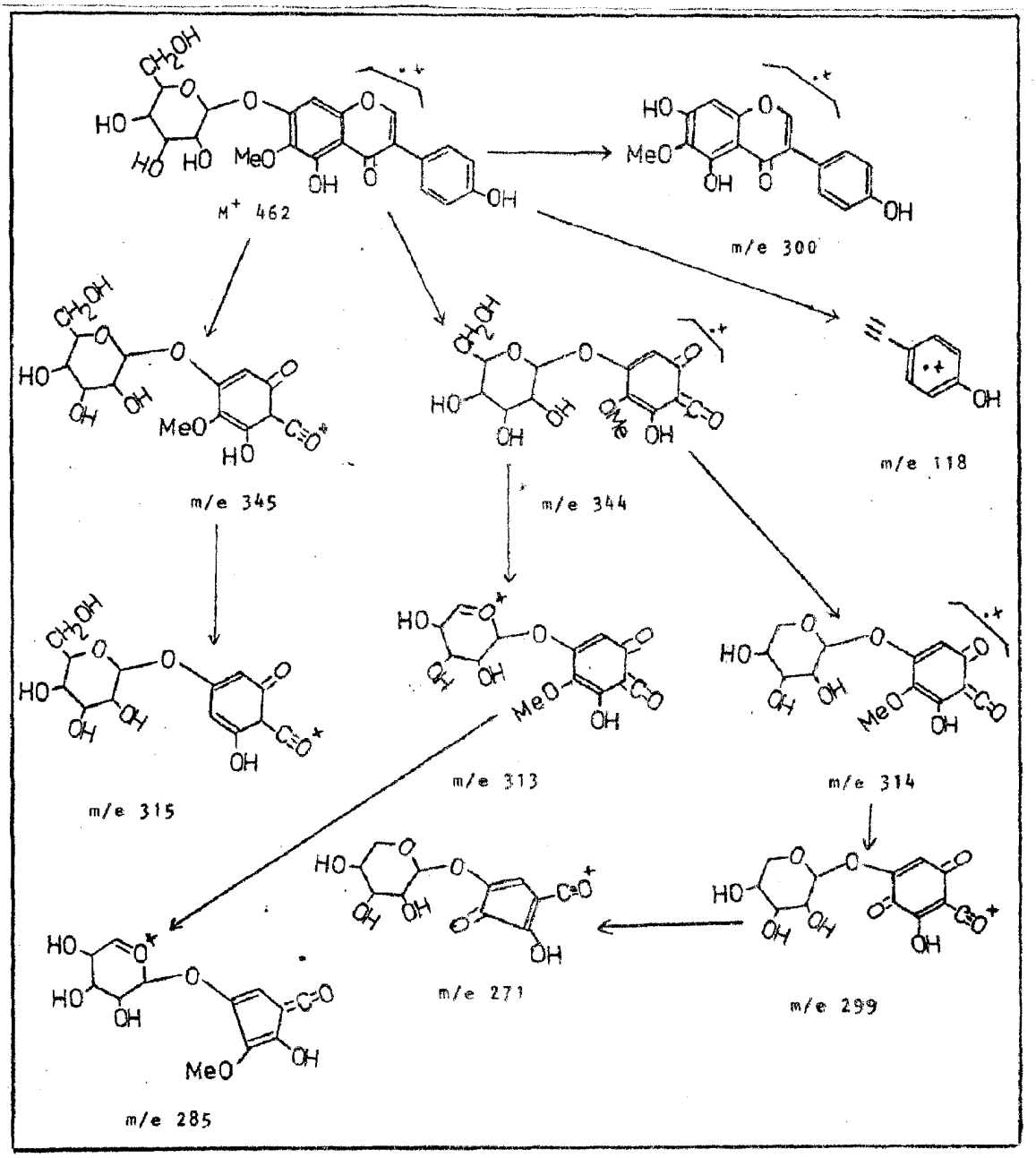


Fig. 41

Espectro de RMN do derivado acetilado da tectoridina (Dr-9-Ac), $CDCl_3$ a 60 MHz - largura da varredura 500 Hz

Quadro 2

Caminhos principais de fragmentação da tectoridina (Dr-9) no espectrômetro de massa.



PARTE EXPERIMENTAL

Notas: pág. 9.

Isolamento dos constituintes da *D. riparia*

Após a coleta, o tronco foi reduzido a pequenos pedaços e procedida a moagem. O pó (5 kg) foi submetido a extração com etanol; a seguir procedeu-se a eliminação do etanol, utilizando aparelho rotativo e obteve-se assim o extrato etanólico (500 g) que foi submetido a extração com éter de petróleo sob refluxo, em banho-maria, até esgotamento, fornecendo uma parte solúvel que por concentração obteve-se o extrato étereo (25 g) e uma outra parte insolúvel - o extrato etanólico (475 g), o qual foi submetido a nova extração com benzeno, utilizando o mesmo processo, anterior, fornecendo o extrato benzênico (18 g) e a parte insolúvel - extrato etanólico (457 g) foi passada através de uma coluna filtrante de sílica e eluída com metanol, após concentração, obteve-se o extrato metanólico (365 g).

O Esquema 3 resume estas operações que conduziram

aos extratos etéreo, benzênico e metanólico.

O extrato benzênico (18 g) foi passado através de uma coluna de sílica (300 g), da qual foram coletadas 115 frações de 500 ml cada, nas seguintes proporções:

Solvente	Frações
Benzeno	1-41
Benzeno + clorofórmio (90:10)	42-50
Benzeno + clorofórmio (80:20)	51-58
Benzeno + clorofórmio (50:50)	59-63
Clorofórmio	64-75
Clorofórmio + metanol (95: 5)	76-82
Clorofórmio + metanol (90:10)	83-100
Clorofórmio + metanol (85: 15)	101-106
Metanol	107-115

A análise comparativa dessas frações por cromatografia em camada delgada de sílica, permitiu reuní-las em quatro grupos de frações: 1-31 - forneceu 1 substância; 32-55 - forneceu 1 substância; 56-100 - foi recromatografado fornecendo 6 substâncias e 101-115 - não forneceu substância pura (Tabela 1).

Frações 1-31 - material resinoso, de cor castanho claro. Por filtração em coluna de sílica houve separação de uma substância amarela, crista-

lina que foi denominada Dr-5 (5 mg).

Frações 32- 55 - material resinoso de cor castanho escuro. Por tratamento com metanol, houve deposição de substância cristalina. Os cristais foram separados por filtração, purificados por recristalização em metanol e denominados Dr-1 (300 mg).

Frações 56-100 - material resinoso, castanho escuro. Foi recromatografado em coluna, empregando-se sílica com adsorvente. Foram coletadas 55 frações de 250 ml cada, usando-se para a eluição benzeno, clorofórmio e metanol nas seguintes proporções:

Solvente	Frações
Benzeno	1-18
Clorofórmio	19-24
Clorofórmio + metanol (1:1)	25-42
Metanol	43-55

Cromatografia destas frações em camada delgada de sílica permitiu reuní-las em nove grupos (Tabela 2).

Frações 1- 2 - o material resultante da combinação destas frações apresentava-se como um óleo denso de cor amarela. Cromatografia em camada del-

gada de sílica revelou a presença de 4 componentes, dos quais 3 com polaridades muito próximas. Através de uma filtração em coluna de sílica (eluição com benzeno) conseguiu-se separar uma mistura oleosa que o espectro no infravermelho revelou tratar-se de ésteres alifáticos e um componente sólido que por recristalização em metanol forneceu 30 mg de Dr-5 já isolada do extrato benzênico.

Frações 3- 4 - cristalização destas frações combinadas, em benzeno e metanol forneceu 100 mg de um componente sólido denominado Dr-7 e 1,078 g de um óleo denso de cor amarelo-avermelhado que o espectro no infrevermelho revelou tratar-se de uma mistura de ésteres alifáticos.

Frações 7- 12 - apresentava-se como um semi-sódio de cor amarelo-avermelhado. Recristalização em metanol forneceram 300 mg de um substância denominada Dr-2.

Frações 13- 18 - material semi-sólido de cor amarelada. Recristalizações em metanol + clorofórmio forneceram 50,6 mg de uma substância inco-

1or denominada Dr-3.

Frações 19- 25 - material semi-sólido de cor amarelo-avermelhado. Recristalizações em metanol forneceram 30 mg de uma substância denominada Dr-4.

Frações 26- 32 - o material resultante da combinação destas frações apresentava-se como um óleo denso de cor castanho escuro. Por tratamento com metanol, houve deposição de substância cristalina. Os cristais foram separados por filtração. Recristalizações em acetona forneceram uma substância denominada Dr-6 (150 mg).

Os grupos de frações não descritos, não forneceram substância em estado de pureza.

O Esquema 4 resume essas operações que conduziram às sete substâncias descritas.

O extrato metanólico (365 g) foi cromatografado em coluna de sílica (1,5 kg), da qual foram retiradas 232 frações de 500 ml, empregando-se como eluentes benzeno, clorofórmio e metanol, nas seguintes proporções:

Solvente	Frações
Benzeno	1- 8

Benzeno + clorofórmio (50:50)	9-15
Clorofórmio	16-36
Clorofórmio + metanol (99:1)	37-45
Clorofórmio + metanol (90:10)	46-100
Clorofórmio + metanol (85:15)	101-120
Clorofórmio + metanol (80:20)	121-140
Clorofórmio + metanol (70:30)	141-168
Clorofórmio + metanol (50:50)	169-185
Metanol	186-232

A combinação dessas frações originais em frações maiores, foi feita tendo por base a análise por cromatografia em camada delgada de sílica. Da elaboração dessas frações combinadas resultou o isolamento de três substâncias (Tabela 3).

Frações 1- 17 - o material resultante destas frações combinadas apresentava-se como um semi-sólido de cor castanho claro. Cristalização em metanol efiltração forneceram uma substância cristalina que foi recristalizada em metanol e identificada com a Dr-2 (36,5 mg).

Frações 95-103 - material resinoso de cor escura. Por tratamento com metanol houve deposição de substância cristalina que foi separada por filtração e recristalizada em etanol + água

(8:2), fornecendo uma substância denominada Dr-8 (365 mg).

Frações 130-148 - material resinoso de cor escura. Por tratamento com metanol houve deposição de cristais que foram separados por filtração, purificados por recristalização em etanol + água (1:1) e denominado Dr-9 (2,0 g).

Frações 149-190 - o material resultante da combinação destas frações se apresentava como um sólido castanho claro. Por tratamento com metanol, a quente, forneceu uma parte solúvel de cor castanho claro e outra insolúvel de cor levemente amarelada, esta por recristalização em etanol + água (1:1) forneceu 3,100g de uma substância que foi identificada através de espectros no infravermelho e por cromatografia em camada delgada com a Dr-9.

A parte solúvel, constituída de material pastoso, não conduziu a substância pura.

As demais frações dessa coluna, não forneceram substância pura, sendo que as frações finais apresentaram cores-cura, quase preta.

Esquema 3

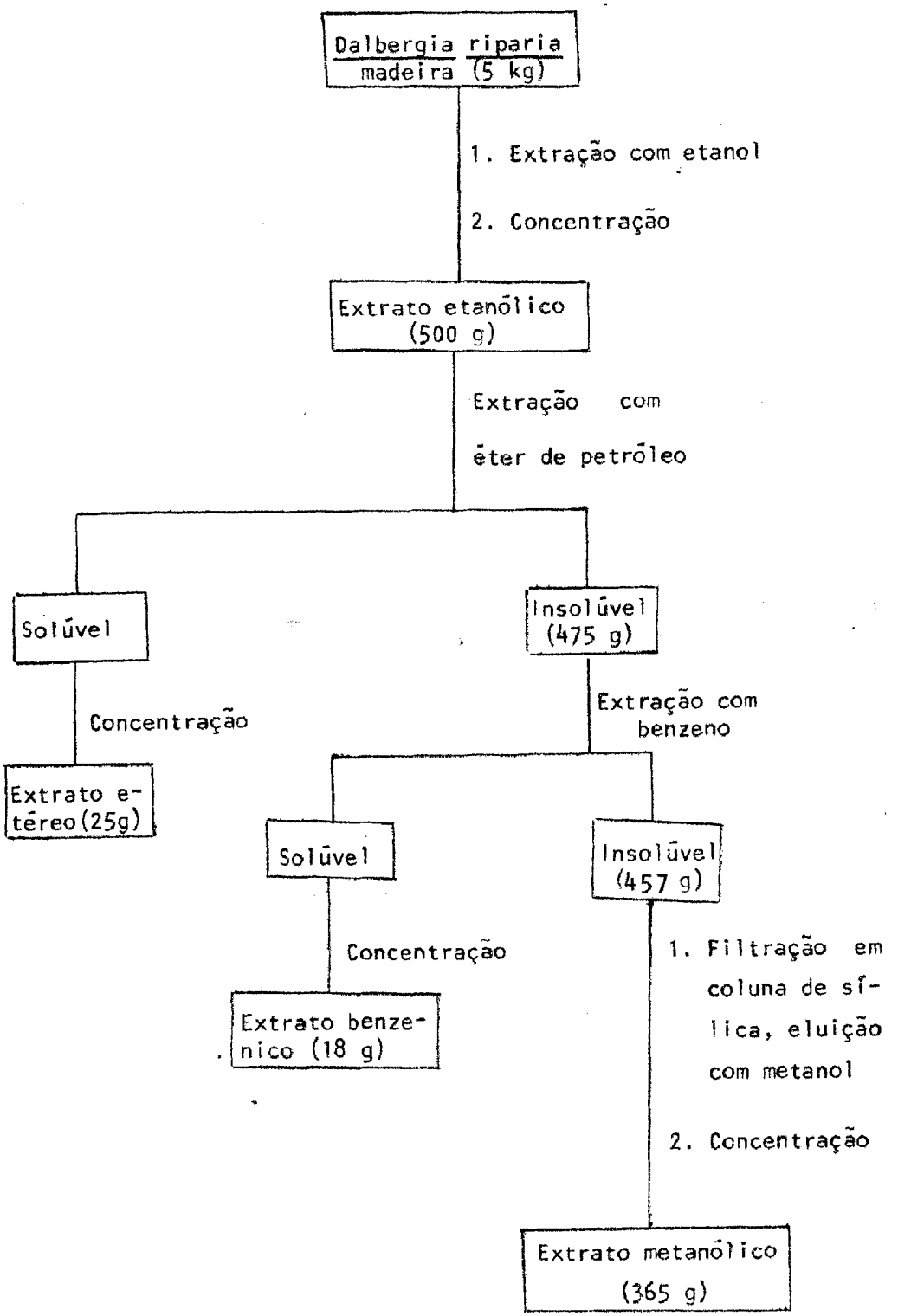

Dalbergia riparia
madeira (5 kg)
1. Extração com etanol
2. Concentração
Extrato etanólico
(500 g)
Extração com
éter de petróleo
Solúvel
Insolúvel
(475 g)
Concentração
Extrato e-
téreo (25g)
Extração com
benzeno
Solúvel
Insolúvel
(457 g)
Concentração
Extrato benze-
nico (18 g)
1. Filtração em
coluna de sí-
lica, eluição
com metanol
2. Concentração
Extrato metanólico
(365 g)

Tabela 1

Extrato benzênico (18 g) da madeira da D.riparia

- Cromatografia em coluna de silica (300 g) -

Frações combinadas	Peso (g)	Substâncias isoladas
1 - 31	1,125	Dr-5, éster alifático
32 - 55	3,067	Dr-1, éster alifático
56 - 100	10,515	Ver Tabela 2
101 - 115	2,358	———

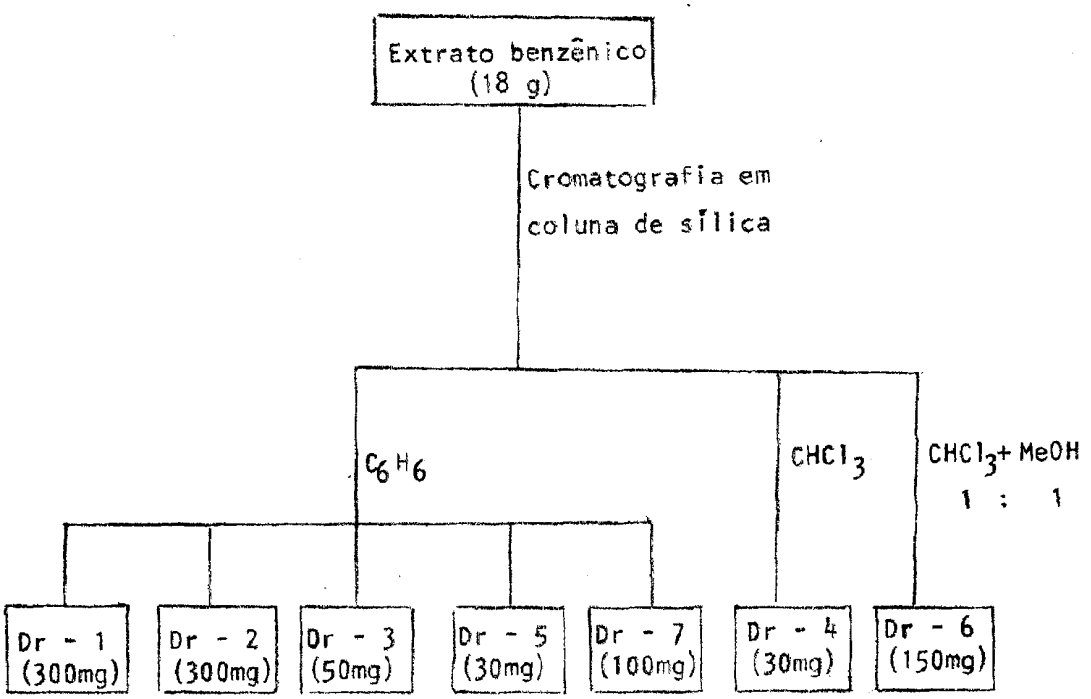
Tabela 2

Frações 56-100 (10,515 g) provenientes da coluna do extrato benzênico da D.riparia

- Cromatografia em coluna de sílica (200 g) -

Frações combinadas	Peso (g)	Substâncias isoladas
1 - 2	1,025	Dr-5, éster alifático
3 - 4	1,183	Dr-7, éster alifático
5 - 6	0,932	_____
7 - 12	1,215	Dr - 2
13 - 18	0,863	Dr - 3
19 - 25	0,915	Dr - 4
26 - 32	1,082	Dr - 6
33 - 40	1,131	_____
41 - 55	1,025	_____

Esquema 4



Esquema 5

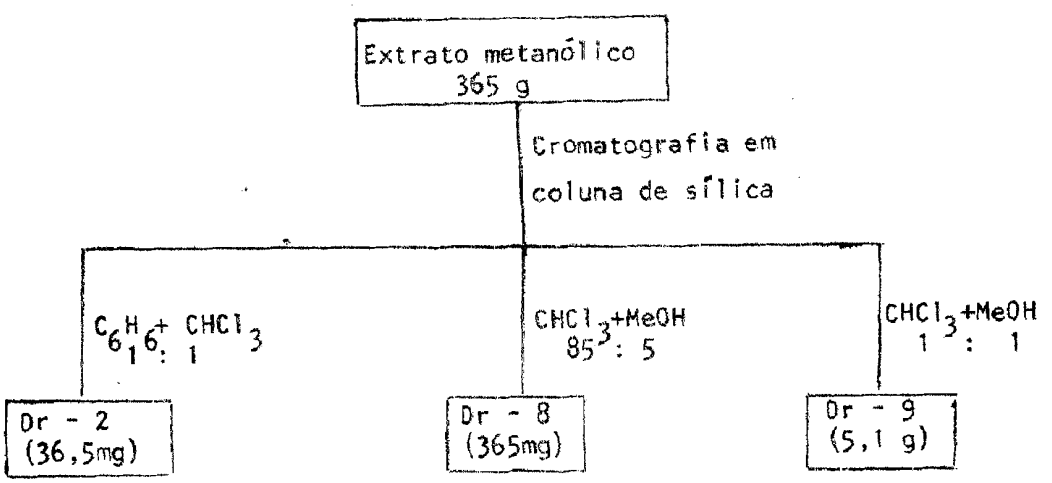


Tabela 3

Extrato metanólico (365 g) da madeira da D.riparia

- Cromatografia em coluna de sílica (1,5 kg) -

Frações combinadas	Peso (g)	Substâncias isoladas
1 - 17	2,051	Dr - 2
18 - 65	13,121	———
66 - 70	0,910	———
71 - 94	14,511	———
95 - 103	4,612	Dr - 8
104 - 129	5,015	———
130 - 148	10,817	Dr - 9
149 - 190	18,919	Dr - 9
191 - 232	22,013	———
233 - 280	48,105	———
281 - 320	51,010	———
321 - 395	50,018	———

5,7,4'Trihidroxi-6-metoxi-isoflavona (tectorigenina)

(Dr-1)

Cristais levemente amarelados; p.f. 230 - 232°C (metanol), lit. (21) 230°C ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): inter al. 3400, 1640, 1500, 1460, 1360, 1250, 1170, 1075, 1000, 850, 760, λ_{max}^{EtOH} (nm): 268, 345 (ε resp. 18800, 3300); $\lambda_{max}^{EtOH + NaOH}$ (nm): 283, 335 (ε resp. 18000, 8300); $\lambda_{max}^{EtOH+NaOH+HCl}$(nm); regeneração da curva em EtOH; $\lambda_{max}^{EtOH + AcONa}$ (nm); 274, 345 (ε resp. 1860, 6300); $\lambda_{max}^{EtOH+AcONa+H_3BO_3}$ (nm): regeneração da curva em EtOH; $\lambda_{max}^{EtOH+AlCl_3}$ (nm): 278, 310 infl., 385 (ε resp. 1860, 4700, 1100). RMN CD_3COCD_3, τ): 1,90 (s) 1H (H-2), 2,58 (d, J 8,5) 2H (H-2' 6') 3 14 (d, J 8,5) 2H (H-3',5'), 3,53 (s) 1H (H-8), 6,15 (s) 3aH (OCH_3), 7,00 (s) 1H (OH). EM: M^+ 300 (100%), m/e (%) 299 (1), 285 (48), 282 (33), 183 (2), 182 (2), 167 (5), 153 (5), 152 (4), 139 (12), 118 (14).

Metilação da Dr-1 com diazometano

Uma solução de diazometano em éter etílico (15 ml) foi preparada a partir de nitrosometilureia (300 mg) em contato com uma solução aquosa de NaOH 1:1 (40 ml). A fase etérea foi adicionada a Dr-1 (20 mg), juntou-se metanol (1 ml) e dioxano (1 ml) para completar a solubilização e manteve-se a mistura reacional em repouso à temperatura ambiente durante 24 horas. A seguir eliminou-se o excesso de diazometano com ácido acético glacial; a camada etérea foi lavada com $NaHCO_3$ (5%), depois com água destilada e finalmente seca com Na_2SO_4 anidro. Após a evaporação do solvente restou um sólido amarelado que foi solubilizado em clorofórmio e filtrado em coluna de sílica (2 g). Procedeu-se a evaporação do solvente ($CHCl_3$) e obteve-se 13 mg de Dr-1-Me, p.f. 187-188°C, lit. (21) 188° C.

6-Hidroxi-7-metoxi-4-fenilcumarina (dalbergina)

(Dr-2)

Cristais levemente amarelados; p.f. 209-211° C (metanol), lit. (14) 209 - 210° C. ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}) inter al. 3300, 1690, 1640, 1600, 1540, 1500, 1450, 1360, 1250, 1150, 1020, 970, 860, 825, 770, 710; λ_{max}^{EtOH} (nm): 265, 301, 350, (e resp. 8400, 11300, 9900); λ_{max}^{EtOH} (nm): 255 (ε 18400); $\lambda_{max}^{EtOh+Naoh+HCl}$ (nm): 264, 300, 350 (ε resp. 9000,

10800, 8500). RMN ($CDCl_3$, τ): 2,25 (s) 5H (arom.), 3,03 (s) 1H (H-5); 3,15 (s) 1H (H-8), 3,80 (s) 1H (H-3),4,4 (s) 1H (OH), 6,03 (s) 3H (OCH_3). EM: M 268 (100%), m/e (%) 253 (6), 240 (45), 239 (6), 235 (5), 224 (70), 197 (20), 168 (60), 155 (40), 152 (20), 139 (15).

7-Hidroxi-6-metoxi-3',4'-metilenodioxi-isoflavona

(Dr-3)

Cristais incolores; p.f. 260-262° C (metanol + clorofórmio); ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): inter al. 3472, 1625, 1495-1433, 1285, 1245, 1034, 867, 815. λ_{max}^{MeOH} (nm): 262, 295, 324 (ε resp. 15900, 9400, 10000); $\lambda_{max}^{MeOH+NaOH}$ (nm): 259 299 infl. 351 (ε resp. 21200, 7800, 15000); $\lambda_{max}^{MeOH+NaOH+HCl}$ (nm): regeneração da curva em MeOH; $\lambda_{max}^{MeOH+AcONa}$ (nm): 260, 300, 350 (ε resp. 23400, 10000, 13100); $\lambda_{max}^{MeOH+AcONa+H_3BO_3}$ (nm): regeneração da curva em MeOH; $\lambda_{max}^{MeOH+AlCL_3}$ (nm): não houve modificação. RMN (C5D5N, t): 1,85 (s) 1H (H-2), 2,11 (s) 1H (H-5), 2,51 (d, J 2,0) 1H (H-2'), 3,04 (d, J 8,0) 1H (H-5'), 4,04 (s) 2H (0_2CH_2), 5,1 (s) 1H (OH), 6,27 (s) 3H (OCH_3). EM: M+ 312 (100%), m/e (%) 298 (36), 283 (5), 277 (10), 255 (3), 239 (5), 166 (19), 146 (19), 141 (7), 127 (10), 123 (6).

Metilação da Dr-3 com diazometano

Dr-3 (20 mg) foi metilada de acordo com a técnica descrita na Pág. 97, fornecendo Dr-3-Me (15 mg), cristais incolores; p.f. 200-201° C (metanol), lit. (131 201,5-202, 5° C; ν_{max}^{KBr} (cm-1). inter al. 2920 1630 1500, 1430, 1280, 1250, 1200, 1170, 1100 1030, 930, 860, 800.

7-Hidroxi-6,4'-dimetoxi-isoflavona (afromosina) (Dr-4)

Cristais incolores; p.f. 235-237°C (metanol) lit. (9) 236-237°C; νKBrmax (cm-1): inter al. 3250, 1640, 1575, 1530, 1480, 1410, 1350, 1280, 1250, 1210, 1050, 910, 840. λ_{max}^{EtOH} (nm): 260, 320 (ε resp. 19400, 8200; $\lambda_{max}^{EtOH+NaOH}$ (nm): 260, 350 (ε resp. 20500, 134001; $\lambda_{max}^{EtOH+NaOH+HCl}$ (nm): regenerou a curva em EtOH: $\lambda_{max}^{EtOH+AcONa}$ (nm): 260, 350. (ε resp. 20100, 11600); $\lambda_{max}^{EtOH+AcONa+H_3BO_3}$ (nm): regeneração da curva em EtOH; $\lambda_{max}^{EtOH+AlCl3}$ (nm): não houve modificação; RMN (CH_3SOCH_3, τ): 1,68 (s) 1H (H-2, 2,49 (d, 8,5) 2H (H-2'6'), 2,56 (s) 1H (H-5), 3,05 (d, J 8,5) 2 (H'3'5'), 3,07 (s) 1H (H-8); EM: M^+ 298 (100%); m/e (%) 297 (26), 283 (130, 268 (4), 255 (7), 240 (3), 227 (2), 167 (7), 166 (24), 151 (6), 149 (7), 132 (11), 123 (5).

S-4-Metoxidalbergiona

(Dr-5)

Cristais amarelos; p.f. 116-1-18° C (metanol) lit. (14) 118-120° C; ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): inter al. 3060, 1675, 1650, 1630, 1605, 1495, 1455, 1355, 1230, 1205, 990, 925, 915, 870, 755, 705; λ_{max}^{EtOH} (nm): 260, 325 (ε resp. 15500, 1800); $\lambda_{max}^{EtOH+NaOH}$ (nm): 245, 325, 365 infl., (ε resp. 15500, 9800, 2260); $\lambda_{max}^{EtOH+NaOH+HCl}$ (nm): 245, 270, infl., 325 infl., 365 (ε resp. 14200, 11500, 3500, 2100); DOR (MeOH, 0,28 mg/ml) 200-460 nm: {ϕ}400-2100, {ϕ}3850, {ϕ}328 26590, {ϕ}2980, {ϕ}279-10616, {ϕ}260-2185 {ϕ}2270.

5,7-Dihidroxi-6,2', 4',5'-tetrametoxi-isoflavona (caviunina)

(Dr-6)

Cristais levemente amarelados; p-f. 190-193° C (acetona), lit. (20) 191-1930 C; ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}) inter al. 3400, 2980, 1675, 1635, 1585, 1525, 1470, 1370, 1218, 1160, 1130, 1100, 965, 825, 815. λ_{max}^{EtOH} (nm): 265, 300, 350. infl. (ε resp. 18700, 13500, 4900); $\lambda_{max}^{EtOH+NaOH}$ (nm): 275, 300 infl. 345 (ε resp. 18700, 12300, 11200); $\lambda_{max}^{EtOH+NaOH+HCl}$ (nm): regeneração da curva em EtOH; $\lambda_{max}^{EtOH+AcONa}$ (nm): 271 300 infl. 345 (ε resp. 20500, 11200, 11200); $\lambda_{max}^{EtOH+AcONa+H_3BO_3}$ (nm): regeneração da curva em EtOH; $\lambda_{max}^{EtOH+AlCl_3}$ (nm):

275, 300 (ε resp. 13700, 13800). RMN ($CDCl_3$, τ) -3,05 (s) 1H (OH-5), 2,14 (s) 1H (H-2), 3,10 (s) 1H (H-6'), 3,33 (s) 1H (H-3'), 3,42 (s) 1H (OH-7), 3,47 (s) 1H (H-B), 5,94 (s) 3H (OCH_3), 6,04 (s) 3H (OCH_3), 6,10 (s) 3H (OCH_3), 6,19 (s) 3H (OCH3). EM: M+ 374 (100%), m/e (%) 373 (21) 359 (34), 356 (12), 345 (4), 344 (6), 343 (12), 341 (7), 330 (21), 192 (2), 191 (6), 183 (3), 182 (5), 167 (5), 153 (4), 152 (5), 149 (4), 144 (5), 139 (3), 118 (3).

(+)-3-Hidroxi-9-metoxipterocarpano

(Dr-7)

Cristais incolores; p.f. 65-70 e 130-131° C (benzeno), lit. (17) 127-128° C; ν_{max}^{KBr} (cm): inter al. 3500, 1610, 1500, 1440, 1380, 1314, 1270, 1250, 1210, 1170, 1150, 1120, 1105, 1080, 1030, 950, 900, 825, 805. EM: M+ 270 (100%), m/e (%) 269 (40) 255 (36), 226 (10), 197 (10), 181 (10), 161 (30), 148 (60), 147 (40), 137 (20), 135 (20), 134 (20), 133 (16), 128 (10), 127 (10), 115 (16), 107 (6), 105 (10), 91 (10). DOR (EtOH, 0,25 mg/ml) 200 - 400 nm: $\{\phi\}_{312}$375, $\{\phi\}_{300}$0, $\{\phi\}_{290}$-2535, $\{\phi\}_{280}$-4175, $\{\phi\}_{260}$-1643, $\{\phi\}_{238}$6850.

7-O-Glicosilcaviunina

(Dr-8)

Cristais incolores; p.f. 190-192° C (etanol+água 8:2). ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): interal. 3452, 1660, 1627, 1591, 1526, 1492. λ_{max}^{EtOH} (nm): 267, 295 (ε resp. 38.050, 23050); $\lambda_{max}^{EtOH+NaOH}$ (nm): 275, 368 (ε resp. 24500, 4800) $\lambda_{max}^{EtOH+NaOH+HCl}$ (nm): regeneração da curva em EtOH; $\lambda_{max}^{EtOH+AcONa}$ (nm): não houve modificação; $\lambda_{max}^{EtOH+AcONa+H_3BO_3}$ (nm): não houve modificação; $\lambda_{max}^{EtOH+AlCl_3}$ (nm): 278, 300, 390 (e 38050, 28950, 6400). EM: M+ 536 (2%), m/e (+) 374 (100), 359 (34), 356 (12), 345 (4), 344 (6), 343 (12), 341 (7), 330 (21), 192 (3), 191 (6), 183 (3), 149 (4), 145 (3), 144 (5).

Acetilação da 7-O-glicosilcaviunina

(Dr-8)

Dr-8 (50 mg) foi tratada com anidrido acético (2 ml) em piridina (1 ml) à temperatura ambiente durante 24 horas. A mistura foi vertida sobre gelo triturado, depois de liquefeito o gelo, foi feita extração com clorofórmio. A solução clorofórmica foi lavada com HCl 10% até eliminação da piridina, em seguida lavada com água destilada até pH neutro e secada com Na_2CO_3, Evaporação do ctorofórmio levou a Dr-8-Ac (51 mg), cristais incolores, p.f. 184-185°C (purificado por cromatografia em sílica), ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): inter al. 1740, 1640,

1620, 1515. RMN ($CDCl_3$, τ): 2,18 (s) 1H (H-2), 2,93 (s) 1H (H-6'), 3,18 (s) 1H (H-8), 3,41 (s) 1H (H-3'), 4,30: 4,50 (m) 5H, 5,60-5,80 (m) 2H, 6,06 (s) 3H (OCH_3), 6,13 (s) 3H (OCH_3), 6,16 (s) 3H (OCH_3), 6,23 (s) 3H (OCH_3) 7,55 (s) 3H ($OCOCH_3$ em C-5), 7,84 (s) ($OCOCH_3$), 7,90 (s) 9H (3 $OCOCH_3$).

Hidrólise da 7-O-glicosilcaviunina (Dr-8)

Dr-8 (25 mg), MeOH (2 ml) e HCl 2N (15 ml) foram aquecidos sob refluxo durante 48 horas. A mistura depois de fria foi extraída com $CHCl_3$. A solução clorofórmica foi lavada e depois foi secada com Na_2SO_4. Com a evaporação do $CHCl_3$ ficou um resíduo (5 mg) que foi recristalizado em metanol e identificado por comparação direta coma caviunina. Na solução aquosa foi encontrado um açúcar que foi tentativamente identificado com a galactose, através de cromatografia em papel.

7-O-Glicosiltectorigenina (tectoridina) (Dr-9)

Cristais levemente amarelados, p.f. 259-261º C (etanol+água 1:1), lit. (21) 258° C; ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): inter al.

3400, 1650, 1630, 1600, 1510, 1450, 1360, 1320, 1270 1240, 1120, 1070, 1050, 1030, 1000, 980, 840. ν_{max}^{EtOH} (nm): 268, 335 (ε resp. 26000, 3000); $\lambda_{max}^{EtOH+NaOH}$ (nm): 275, 368 (ε resp. 24500, 4800); $\lambda_{max}^{EtOH+NaOH+HCl}$ (nm): regeneração da curva em EtOH; $\lambda_{max}^{EtOH+AcONa}$ (nm): não houve modificação; $\lambda_{max}^{EtOH+H_3BO_3}$ (nm): não houve modificação; $\lambda_{max}^{EtOH+AlCl_3}$ (nm): (ε resp. 24300, 2200). EM: M+ 462 (0,1%); m/e (%) 345 (0,14), 344 (0,14), 315 (3), 314 (4), 313 (5), 300 (100), 299 (30), 285 (57), 271 (5,3), 257 (5).

Acetilação da tectoridina (Dr-9)

Dr-9 (50 mg) foi acetilada segundo a técnica descrita na pág. 102, fornecendo Dr-9-Ac (52 mg), cristais incolores; p.f. 118-120° (metanol); RMN (CDCl3, τ): 2,11 (s) 1H (H-2), 2,63 (d, J 7,0) 2H (H-3',5'), 2,82 (d, J 7,0) 2H (H-2' 6') 2 98 (s) 1H (H-8), 4,58-4,90 (m) 5H, 7-5,90 (m) 2H, 6,23 (s) 3H (OCH_3), 7,60 (s) 3H ($OCOCH_3$ em C-5), 7,91 (s) 3H ($OCOCH_3$), 7,96 (s) 9H (3 x $OCOCH_3$).

Hidrólise da tectoridina (Dr-9)

Dr-9 (25 mg) foi hidrolisada, utilizando a técnica

descrita na pág. 103 (Hidrólise da 7-O-glicosilcaviunina) fornecendo uma aglicona (8 mg) que foi identificada por comparação direta com a tectorigenina e um açúcar que foi identificado também por comparação direta, através de cromatografia em papel, com a glicose.

CAPÍTULO IV

Estudo químico da *Dalbergia inundata*

A PLANTA E SEUS CONSTITUINTES

Dalbergia inundata Benth., tem o nome vulgar de "cipó de tucunuré" ou "tucunaré cipó". É um arbusto grande com ramos mais ou menos escandantes e cujas flores atropurpúreas aparecem com as folhas novas depois da queda total da folhagem velha. É característica das praias de areia misturada com lama e de margens baixas de lagos e rios pobres de sedimento, na parte central da Amazônia. Encontra-se no Pará: Santarém, médio Tapajós, Igarapé do Sapucuá (Óbidos), Faro, Juriti Velho. Amazonas: baixo Rio Negro, Lago de Tefé, Borba. Território do Rio Branco. Perú Amazônico (8 b).

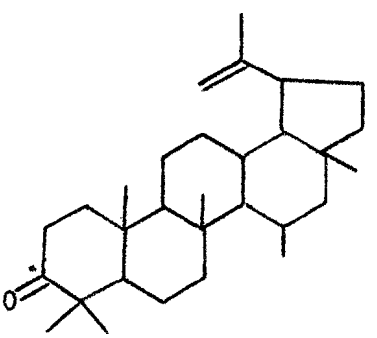
O material usado para estudo foi coletado e transformado em extrato pela equipe do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia.

Fracionamento do extrato etanólico por processo cromatográfico forneceu as substâncias que receberam siglas Di-1 a Di-8.

IDENTIFICAÇÕES

Di-1

O ponto de fusão e o espectro no infravermelho, indicaram tratar-se da lupenona (XXI). Comparação direta com uma amostra autêntica confirmou essa identificação.



XXI

Di-2

O ponto de fusão e o espectro no infravermelho, indicaram tratar-se do ácido esteárico (XXII). Comparação direta com uma amostra autêntica confirmou essa identificação. Essa substância também foi isolada da *Tipuana tipu* (Tt-2).

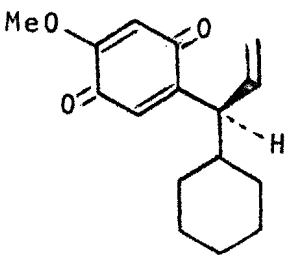
$$CH_3\ (CH_2)_{16}\ COOH$$

XXII

Di-3

O ponto de fusão e o espectro no infravermelho sugeriram a possibilidade de tratar-se da 4-metoxidalbergiona, substância já isolada da *Dalbergia riparia* (Dr-5). Comparação direta com a Dr-5, através de ponto de fusão misto e espectro no infravermelho, confirmou a identificação.

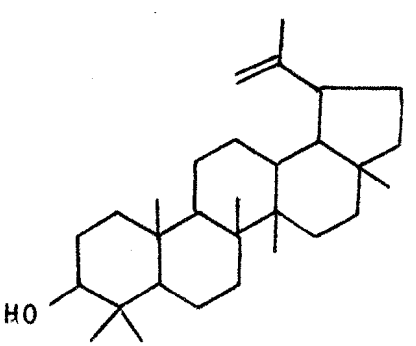
A curva de dispersão ótica rotatória da Dr-5 apresenta efeito Cotton positivo (Fig. 33). A curva obtida para a Dr-3 também apresenta esse efeito positivo, donde se conclui sua identificação com a S-4-metoxidalbergiona (XXII).



XXIII

Di-4

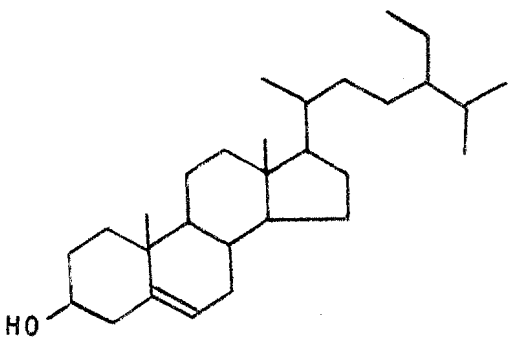
Foi identificada com o lupeol (XXIV), por comparação direta com uma amostra autêntica, através de ponto de fusão e ponto de fusão misto e espectros no infravermelho.



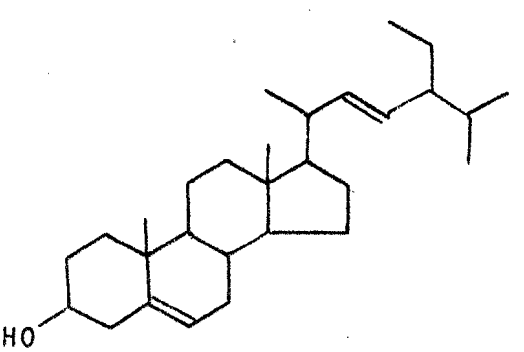
XXIV

Di-5

Foi identificada como sendo uma mistura de sitosterole stigmasterol (XXV e XXVI), por comparação direta com amostras autênticas, através de cromatografia em camada delgada de sílica e espectros no infravermelho.



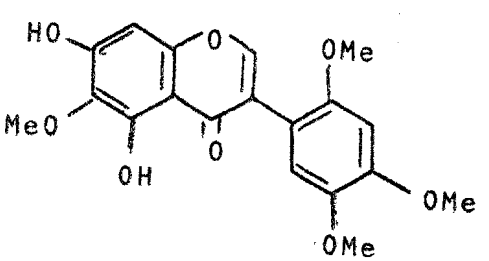
XXV



XXVI

Di-6

O ponto de fusão e o espectro no infravermelho sugeriram tratar-se da caviunina (XXVII), substância já isolada da *Dalbergia riparia* (Dr-6). Comparação direta com uma amostra autêntica confirmou essa identificação.



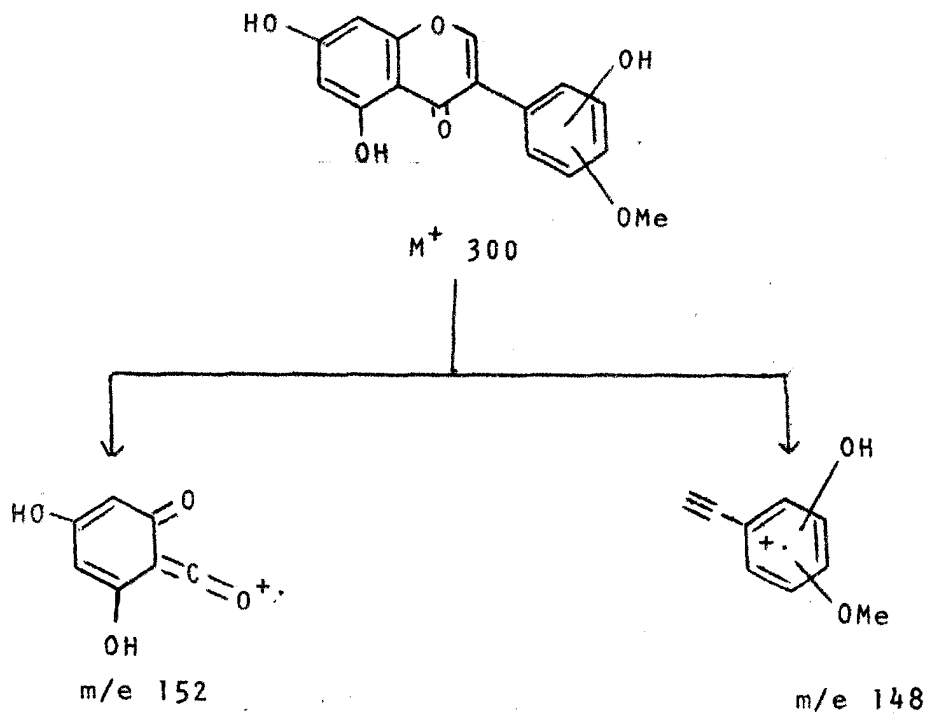
XXVII

Di-7

O espectro no infravermelho (Fig. 42) indicou a natureza aromática dessa substância e sugeriu a possibilidade de se tratar de uma isoflavona.

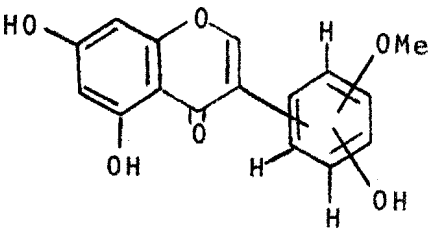
O espectro no ultravioleta (Figs. 43 a 46) também se mostrou compatível com a estrutura de uma isoflavona. Além disso observou-se no espectro obtido em meio alcalino um deslocamento batocrômico dos máximos de absorção evidenciando a presença de hidroxila fenólica. Acidificação regenerou o espectro original, indicando a ausência de hidroxilas em orto ou em para. Um deslocamento batocrômico em presença de acetato de sódio permitiu localizar a hidroxila em 7 do esqueleto isoflavônico. Em presença de tricloreto de alumínio também houve deslocamento batocrômico dos máximos de absorção, indicando a existência de hidroxila na posição 5. Adição de ácido bórico não afetou o espectro original indicando mais uma vez a ausência de hidroxilas vicinais.

O espectro de massa (Fig. 47) mostrou que Di-7 tem um peso molecular de 300 unidades de massa atômica o que exige que exista no esqueleto isoflavônico uma hidroxila e uma metoxila, além das duas hidroxilas localizadas em 9 e em 7. Os picos de m/e 152 e m/e 148 correspondentes a fragmentos provenientes de um processo do tipo retro Diels-Alder no espectrômetro de massa, nos possibilitaram localizar a hidroxila e a metoxila no anel B (XXVIII).



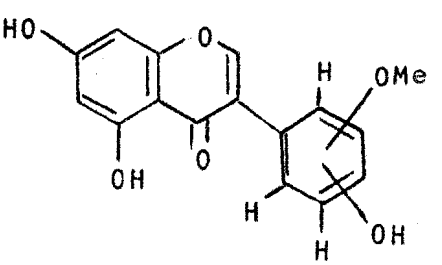
XXVIII

O espectro de RMN (Fig. 48) apresentou duas bandas duplas, tendo uma J=2 Hz e a outra J=8 Hz e uma banda quádrupla (J=8 Hz e J=2 Hz). Para que isso ocorra é necessário que os três prótons do anel B estejam distribuídos de uma maneira em que dois estejam em posição orto e o terceiro esteja em posição para e meta aos dois primeiros, de acordo com a estrutura parcial XXIX.



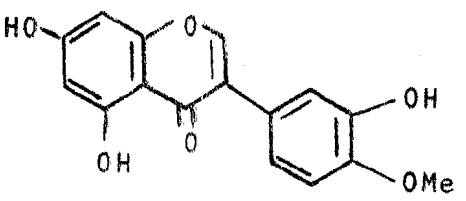
XXIX

O resto da molécula sendo retirador de elétrons, só pode estar ligado ao carbono do anel B visinho aos prótons cujo sinal aparece em campo mais baixo. Esta situação foi levada em conta na formulação da estrutura parcial XXX.

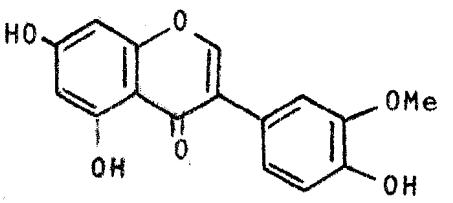


XXX

As duas funções oxigenadas devem assim estar localizadas em 3' e em 4' de acordo com duas possibilidades estruturais XXXI e XXXII.



XXXI



XXXII

O espectro de RMN do derivado acetilado (Fig. 49) permitiu a distinção entre estas alternativas, através da análise deste espectro em comparação com o da substância original (Quadro 3). Verificou-se que, no espectro do derivado acetilado, os sinais de todos os prótons apareceram em campo mais baixo com excessão do que corresponde ao próton 2' que apareceu em campo ligeiramente mais alto. Em vista deste fato, a hidroxila da substância original não pode estar localizada em 3'.

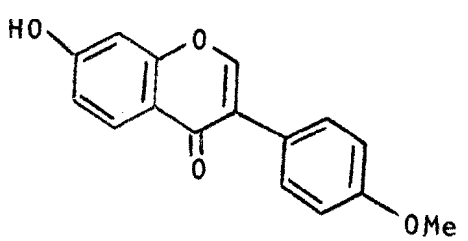
Em conclusão, a estrutura da Di-7 corresponde à alternativa XXXII, ou seja, ao 3'-O-metilorobol. A alternativa XXXI corresponde à estrutura da pratenseina, substância já isolada de *Trifolium pratense* (23). O ponto de fusão da pra-

tenseina é 272 - 273° C em contraste com o ponto de fusão 218 - 220° C da Di-7.

Esta é a primeira vez que se isola 3'-O-metiloro-bol em estado de pureza de fonte natural. O único registro anterior relata o seu isolamento sob forma de uma mistura inseparável com a pratenseina (24).

Di-8

O ponto de fusão e o espectro no infrevermelho (Fig. 50) indicaram tratar-se da formononetina (XXXIII), substância também isolada de *Tipuana tipu* (Tt-3). Comparação direta com amostra autêntica confirmou essa identificação.



XXXIII

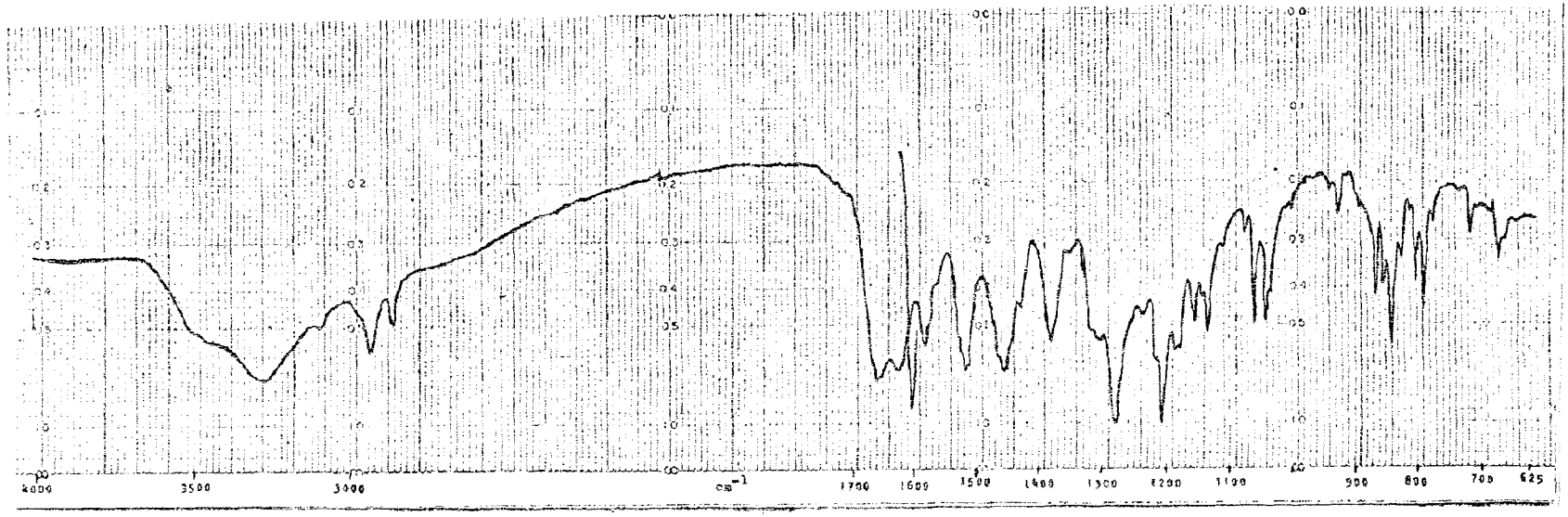


Fig. 42

Espectro no infravermelho do 3'-O-metilorobol (Di-7), KBr

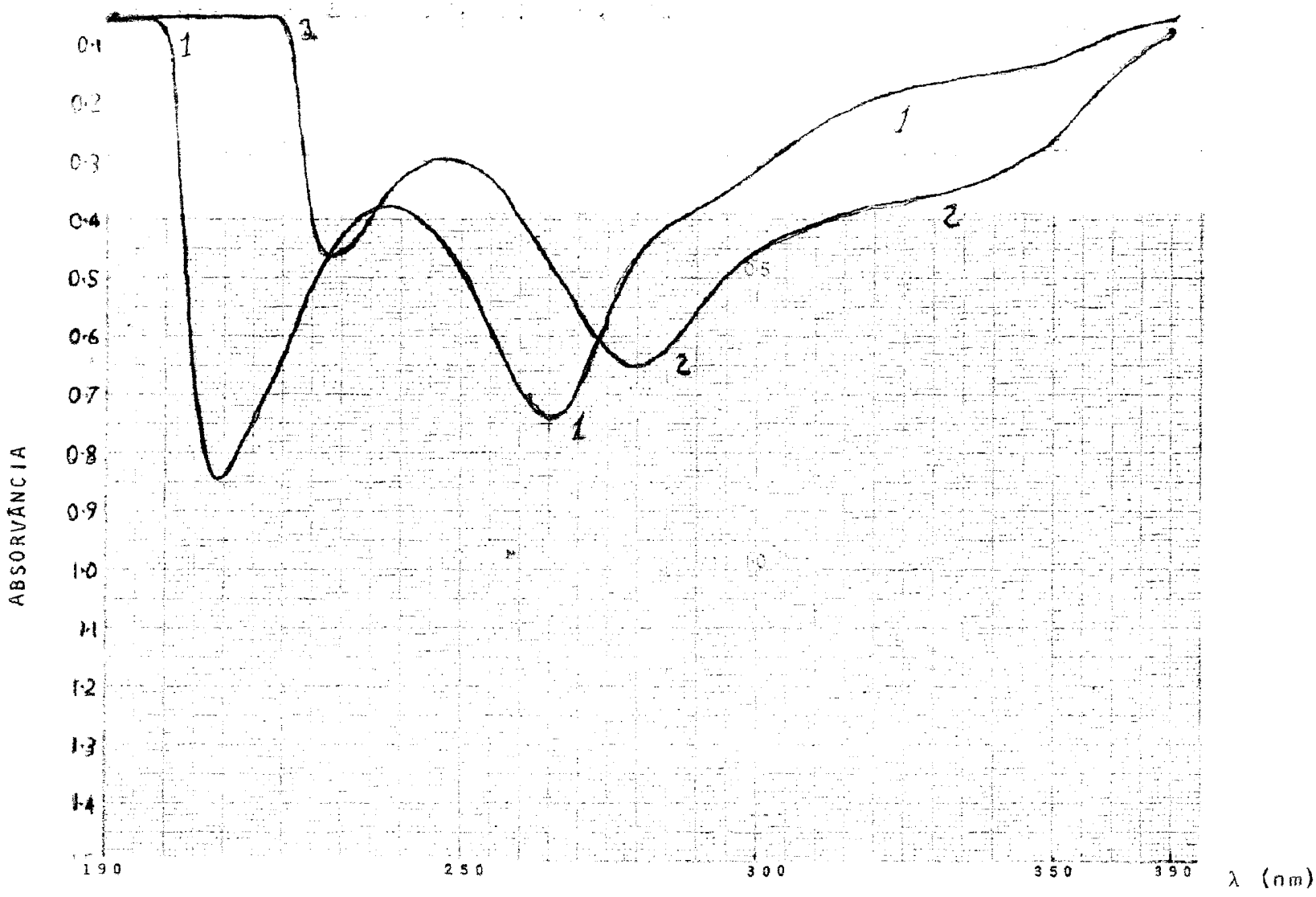


Fig. 43

Expectro no ultravioleta do 3'-O-metilorobol (Di-7)

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

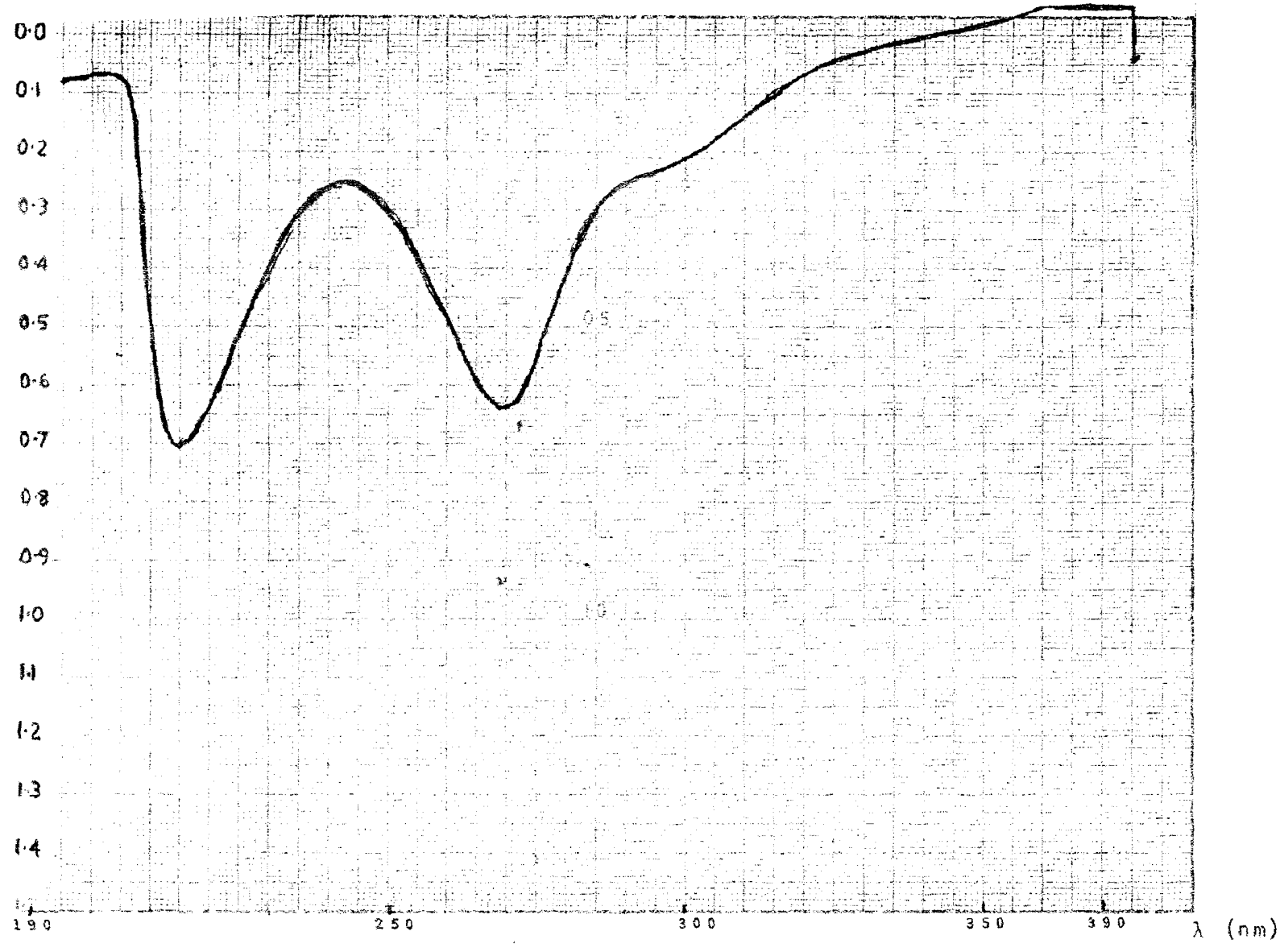


Fig. 44

Expectro no ultravioleta do 3'-O-metilorobol (Di-7)

1 mg/100 ml: EtOH + NaOH + HCl

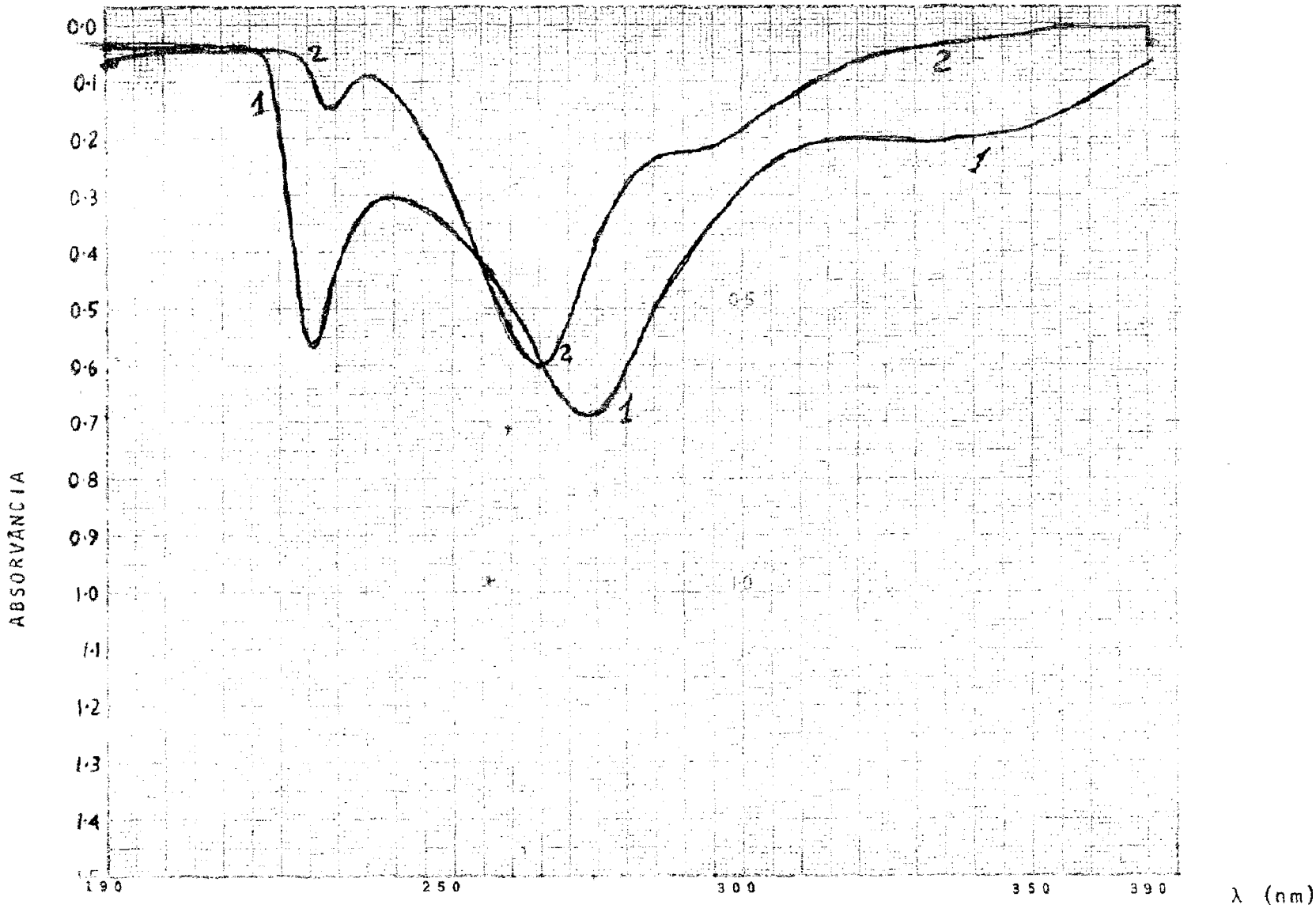


Fig. 45

Expectro no ultravioleta do 3'-O-metilorobol (Di-7)

1 Mg/100 ml: 1. EtOH + AcONa; 2. EtOH + AcONa + H_3BO_3

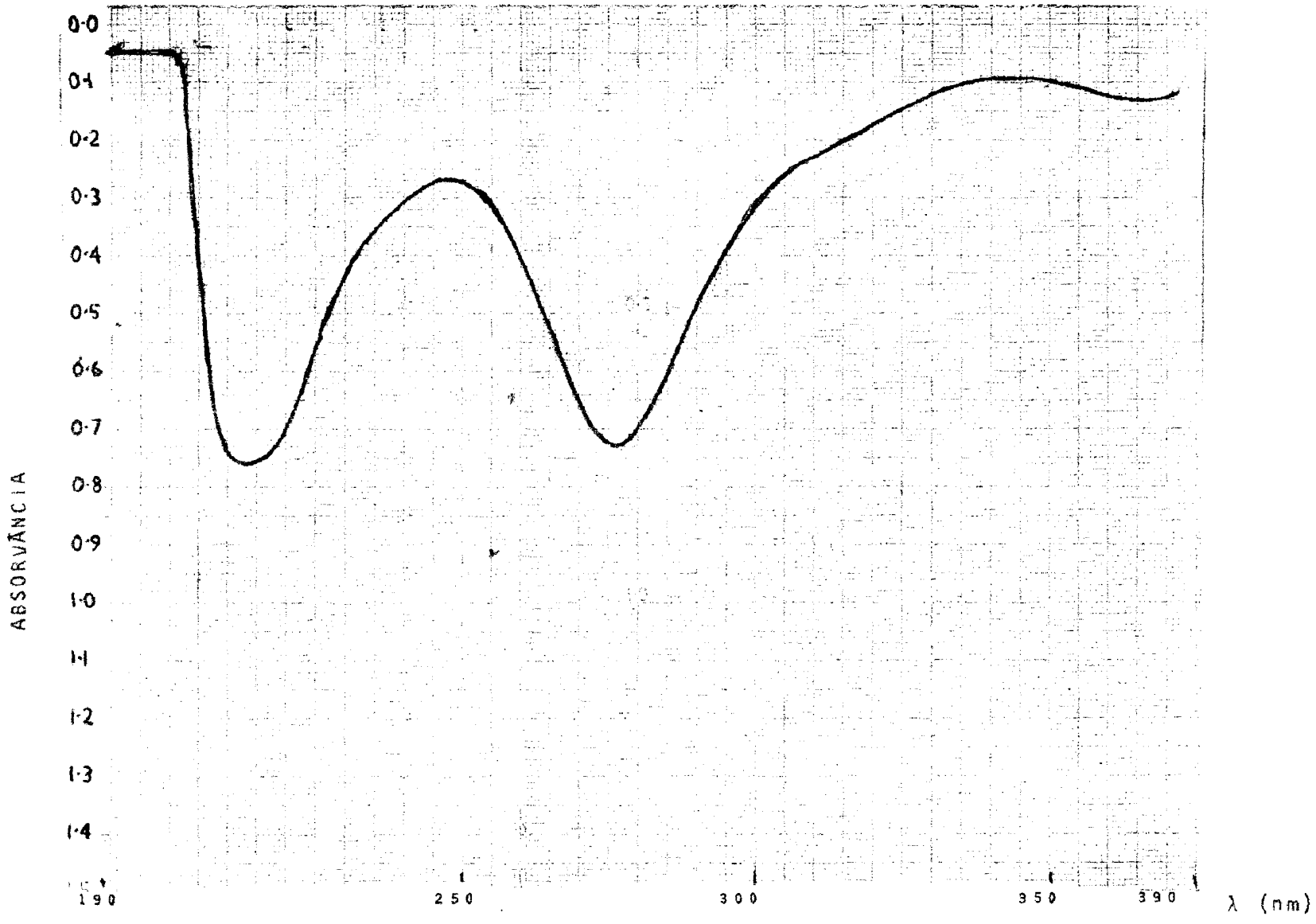


Fig. 46

Expectro no ultravioleta do 3'-O-metilorobol (Oi-7)

1 mg/100 ml: EtOH + $AlCl_3$

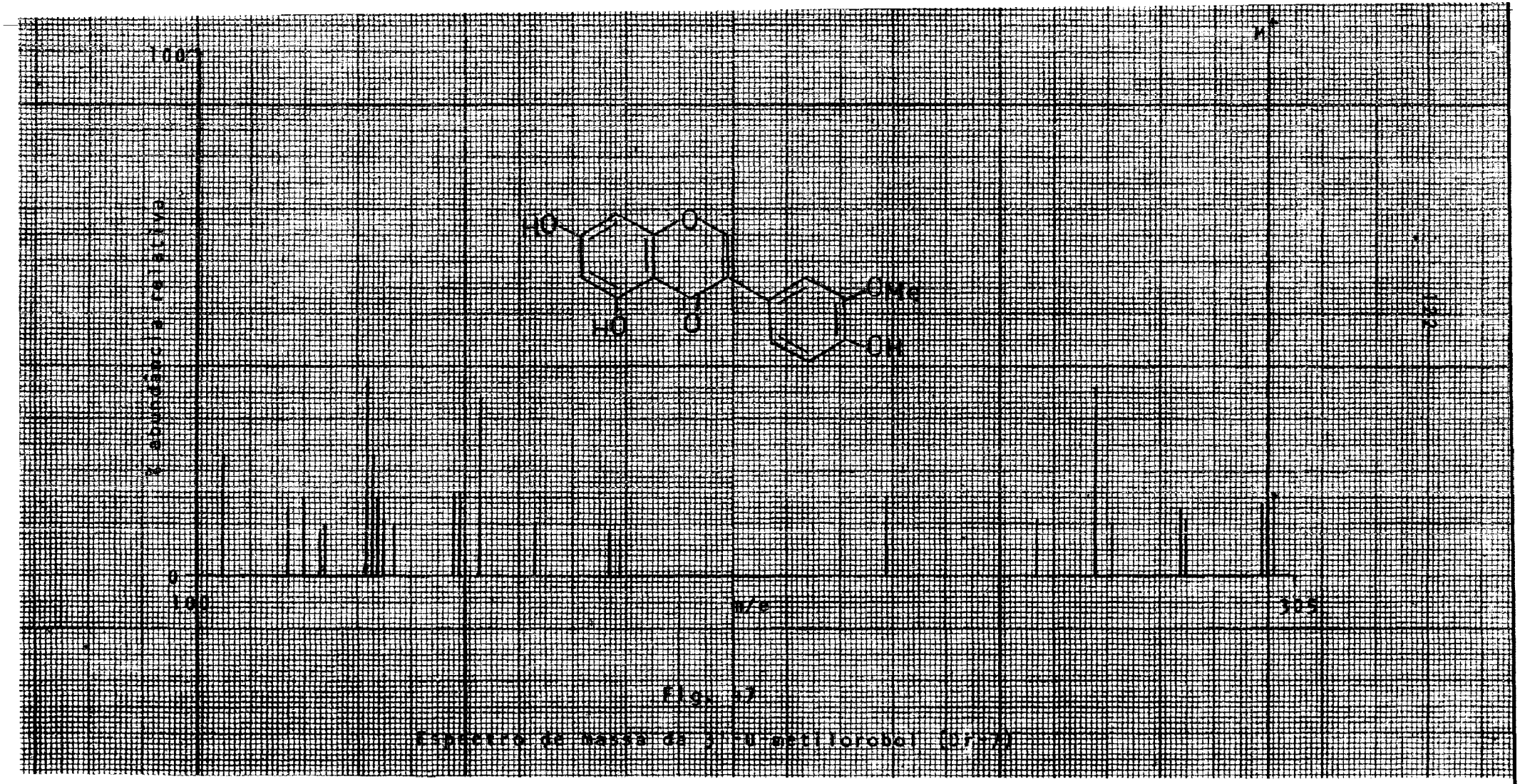


Fig. 27

Espectro de massa de 3-ramnosil quercetina (Q-3-R)

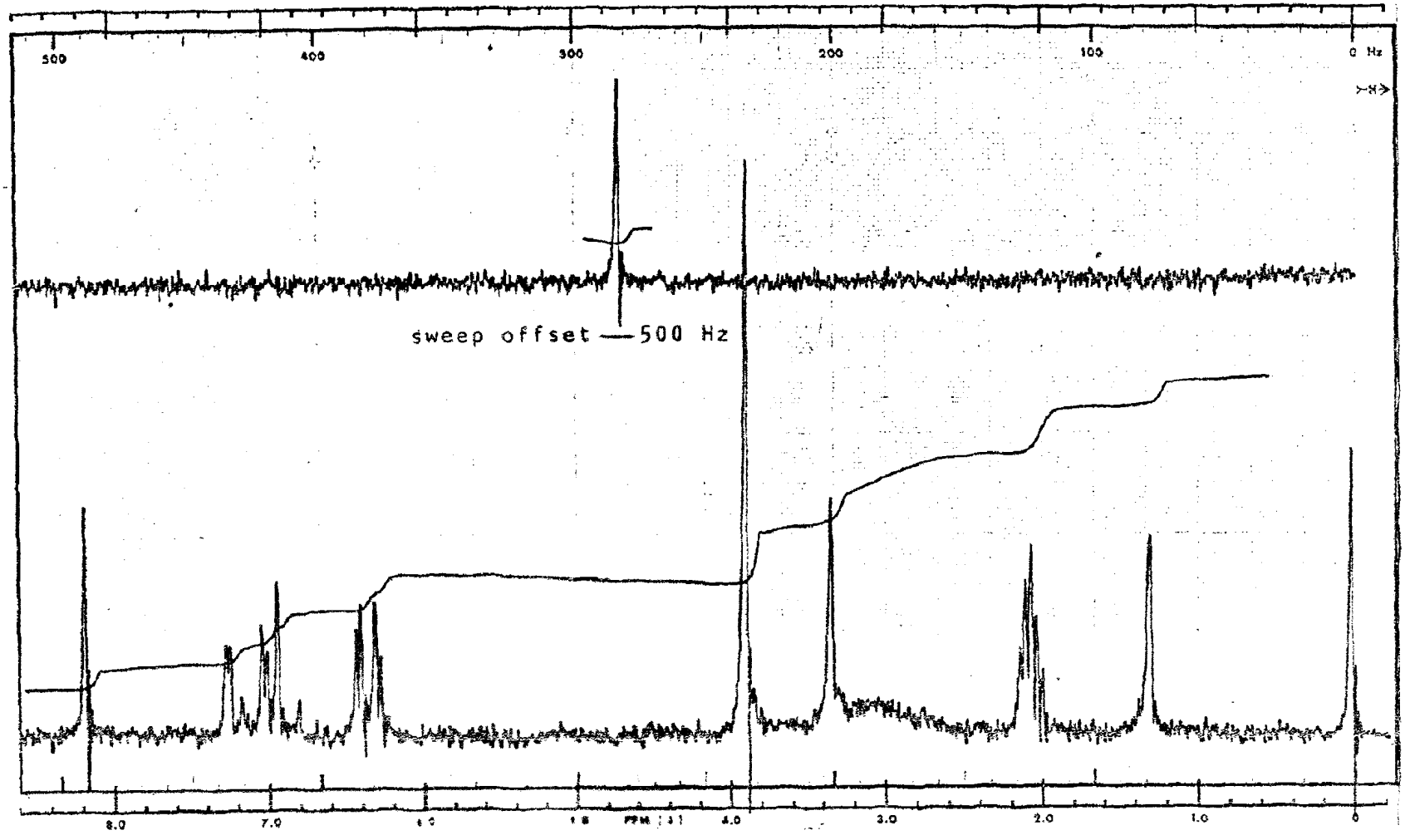


Fig. 48

Espectro de RMN do 3'-O-metilorobol (Di-7), CD_3COCD_3

a 60 MHz - largura da varredura 500 Hz

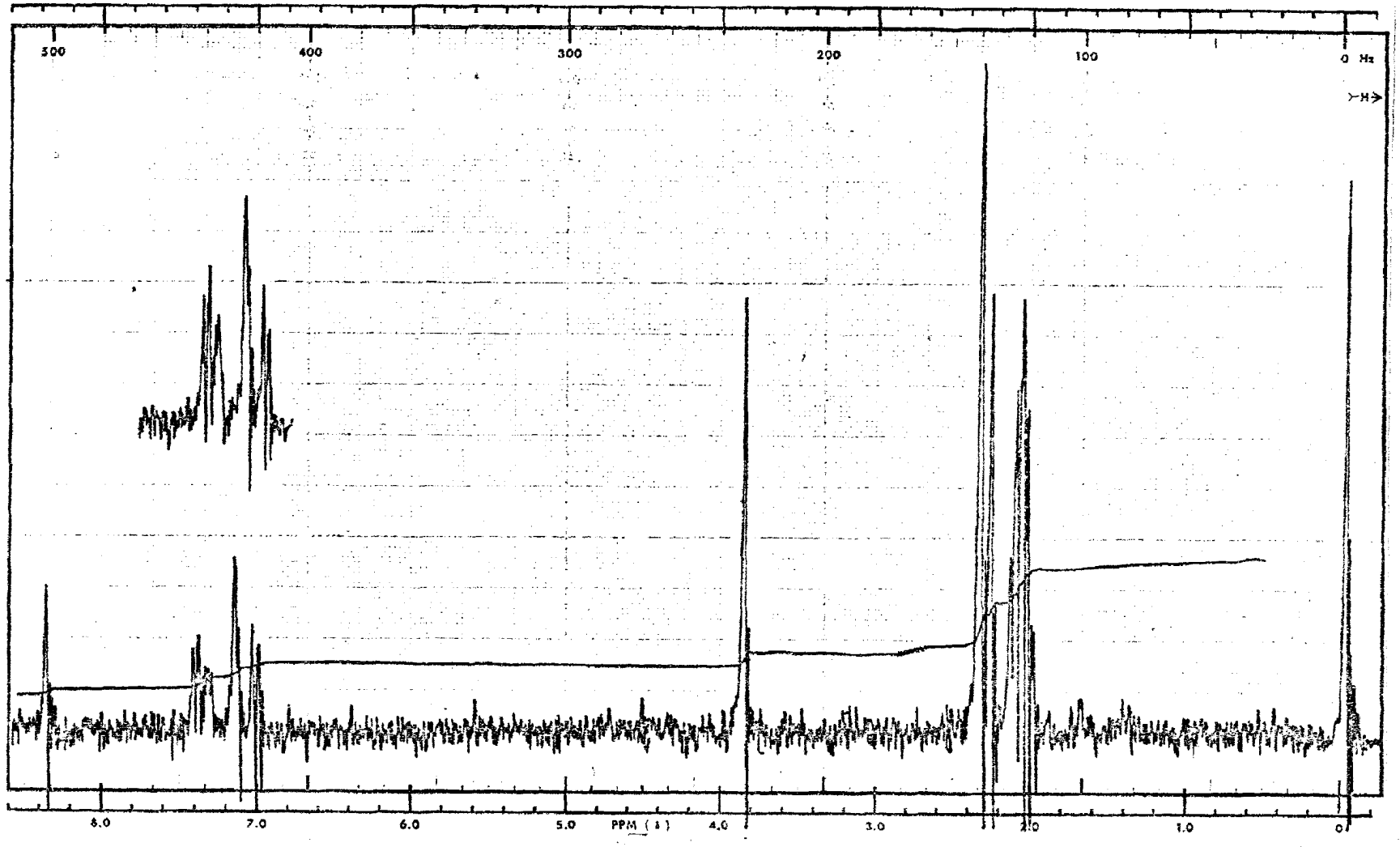


Fig. 49

Espectro de RMN do derivado acetilado do 3'-O-metilorobol (Di-7-Ac), CD_3COCD_3 a 60 MHz - largura da varredura 500 Hz

Quadro 3

Diferenças em deslocamento químico dos sinais aromáticos de RMN do 3'-O-metilorobol (Di-7), e do seu acetato (Di-7-Ac).

Protons	Di-7	Di-7-Ac	Δ τ
2'	2,74	2,78	+ 0,04
6'	2,90	2,72	- 0,18
5'	3,14	2,72	- 0,42
8	3,57	2,53	- 1,04
6	3,70	2,91	- 0,79

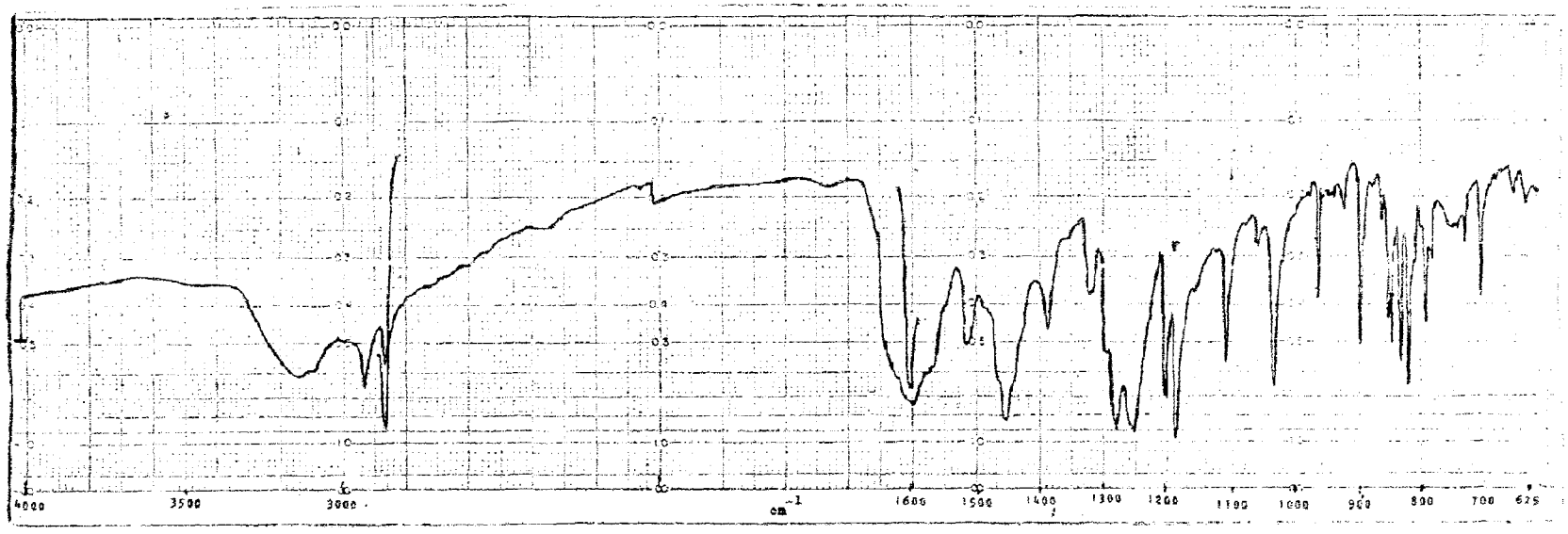


Fig. 50

Espectro no infravermelho da formononetina (Di-8), KBr

PARTE EXPERIMENTAL

Notas: pág. 9

Isolamento dos constituintes da *D. inundata*

Após a coleta, a madeira foi reduzida a pequenos fragmentos e submetida a moagem. A serragem resultante (5 kg) foi extraída exaustivamente com etanol. A solução etanólica após concentração forneceu 40 g do extrato.

O extrato etanólico (40 g), após eliminação completa do solvente orgânico, foi cromatografado em coluna, usando-se sílica como adsorvente (1000 g). Foi feita a solubilização do resíduo a ser aplicado na coluna em metanol e adsorção da parte solúvel em sílica. O pó resultante da evaporação do solvente, foi introduzido no topo da coluna. Foram coletadas 312 frações de 250 ml cada, empregando-se para a eluição benzeno, clorofórmio e metanol, nas seguintes proporções:

Solvente	Frações
Benzeno	1- 52
Benzeno + clorofórmio (90:10)	53-118
Benzeno + clorofórmio 480:20)	119-149
Benzeno + clorofórmio (50:50)	150-161
Clorofórmio	162-195
Clorofórmio + metanol (90:10)	196-207
Clorofórmio + metanol (80:20)	208-237
Clorofórmio + metanol (50:50)	238-269
Metanol	270-312

Exame das frações eluídas, por cromatografia em camada delgada de sílica, levou a doze grupos de frações que conduziram ao isolamento de sete substâncias puras e de uma mistura de dois esteroides.

Frações 1- 10: Material oleoso, de cor amarelo claro. O espectro no Infravermelho indicou tratar-se de uma mistura de ésteres alifáticos (2,5 g).

Frações 11- 25: Óleo de cor amarelo avermelhado. O espectro no infravermelho revelou tratar-se novamente de uma mistura de ésteres alifáticos (3,0 g).

Frações 26- 53: Material oleoso de cor castanho claro, por tratamento com éter de petróleo houve de posição de substância cristalina que foi removida por filtração, recristalizada em hexano e denominada Di-1 (30 mg).

Frações 54- 76: Material de aspecto oleoso, de cor castanho avermelhado, tratado com metanol houve deposição de substância cristalina que foi separada por filtração, recristalizada em metanol e denominada Di-2 (30 mg).

Frações 77- 92: Material pastoso de cor amarelada, por tratamento com metanol, houve deposição de substância cristalina que por recristalizações sucessivas em metanol forneceu a substância denominada Di-3 (25 mg).

Frações 93-119: Material pastoso de cor castanho claro, deixado em repouso houve aparecimento de cristais em presença de parte oleosa. Lavagem com éter de petróleo permitiu remover todo o óleo. A substância cristalina foi recristalizada em benzeno e denominada Di-4 (25 mg).

Frações 120-132: Material de aspecto resinoso, de cor casta-

nho escuro. Por tratamento com metanol houve aparecimento de substância cristalina que foi recristalizada em metanol e identificada com a Di-3 (8 mg).

Frações 133-154: Material de aspecto resinoso, de cor castanho escuro. Por adição de metanol houve aparecimento de cristais que foram separados por filtração, purificados por recristalização em benzeno e denominados Di-5 (40 mg).

Frações 155-181: Material pastoso, de cor amarelada. Por tratamento com metanol houve deposição de cristais que foram separados por filtração, purificados por recristalização em acetona e denominados Di-6 (800 mg).

Frações 182-198: Material semi-sólido, de cor marrom. Tratamento com metanol houve aparecimento de cristais que foram removidos por filtração, recristalizados em metanol e denominados Di-7 (300 mg).

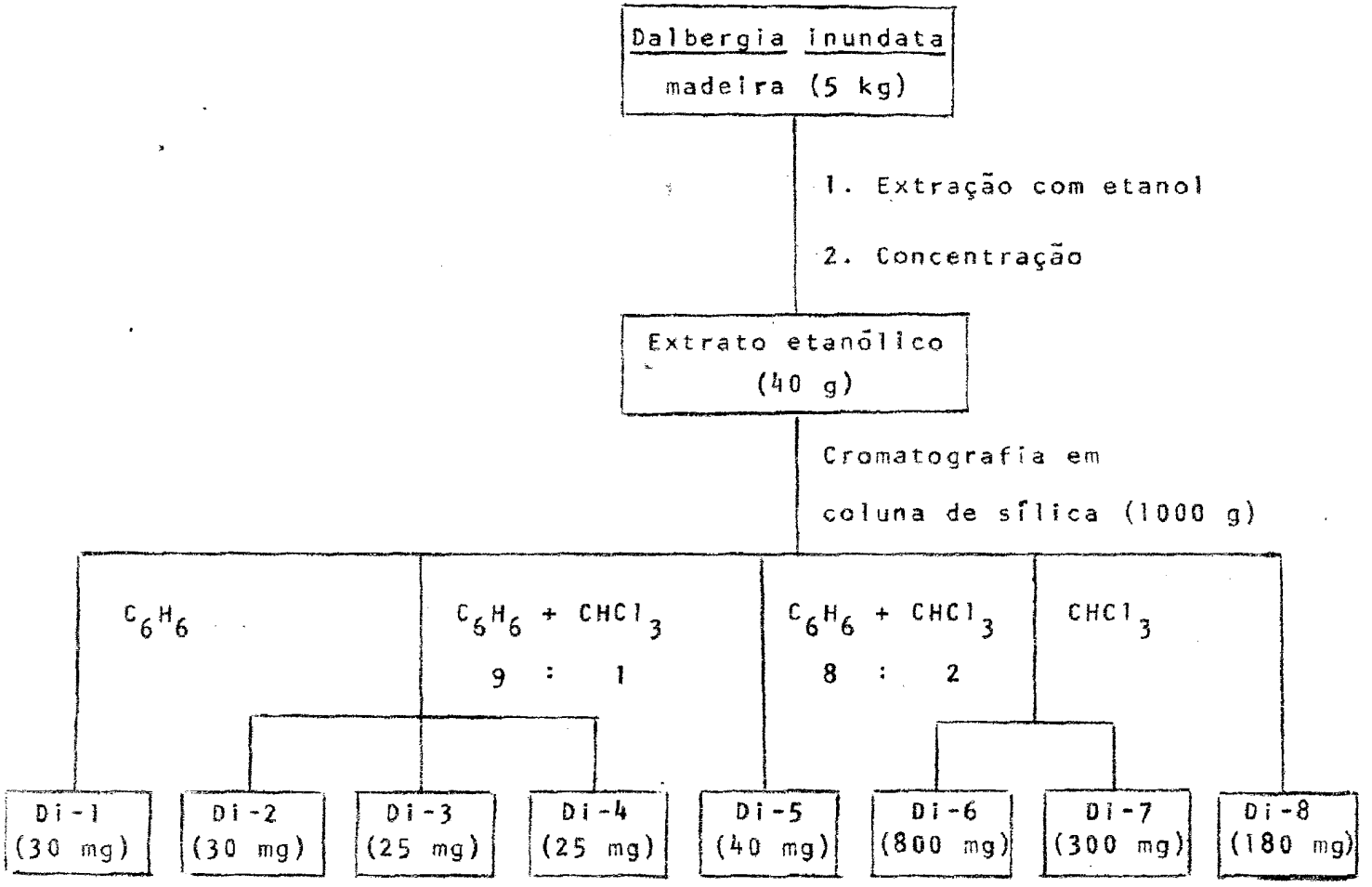
Frações 199-221: Material sólido de cor marrom. Tratamento com metanol a frio houve separação de duas fases, uma solúvel em metanol, de cor mar-

rom e outra insolúvel de cor bem mais clara. Separação da parte insolúvel por filtração e lavagem com metanol foi possível obter uma substância cristalina denominada Di-8 (180 mg).

Frações 222-312: Material resinoso de cor escura, não conduziu à substância pura.

O esquema 6 resume as operações que conduziram ao isolamento das substâncias descritas.

Esquema 6


Dalbergia inundata
madeira (5 kg)
1. Extração com etanol
2. Concentração
Extrato etanólico
(40 g)
Cromatografia em
coluna de sílica (1000 g)
C_6H_6
$C_6H_6 + CHCl_3$
9 : 1
$C_6H_6 + CHCl_3$
8 : 2
$CHCl_3$
Di-1
(30 mg)
Di-2
(30 mg)
Di-3
(25 mg)
Di-4
(25 mg)
Di-5
(40 mg)
Di-6
(800 mg)
Di-7
(300 mg)
Di-8
(180 mg)

Lupenona

(Di-1)

Cristais incolores; p.f. 170-173° C (hexano) lit. (22a) 170,5-171,5°C ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): inter al. 1700, 1420 1370, 885.

Ácido esteárico

(Di-2)

Cristais incolores; p.f. 70-72°C (metanol), lit. (4) 70,1°C; ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): inter al. 3400 - 2800, 1700, 1495, 1465, 1295, 1205, 1200, 900, 720.

S-4-Metoxidalbergiona

(Di-3)

Cristais amarelos; p.f. 117-120°C (metanol), lit. (14) I18-120°C; ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): inter al. 3060, 1675, 1650, 1630, 1605, 1495, 1455, 1230, 1200, 990, 925, 915, 870, 755, 705; DOR (MeOH, 0,22 mg/ml) 200-460 nm: $\{\phi\}_{455}$-752, $\{\phi\}_{400}$-2072, $\{\phi\}_{385}$0, $\{\phi\}_{328}$25595, $\{\phi\}_{298}$0, $\{\phi\}_{278}$-9515, $\{\phi\}_{260}$-1982, $\{\phi\}_{238}$-4872, $\{\phi\}_{227}$0.

Lupeol

(Di-4)

Cristais incolores; p.f. 214.2157ºc (benzeno), lit. (22b) 215-216°C; ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3300, 1440, 1360, 887.

Sitosterol e stigmasterol

(Di-5)

Cristais incolores; p,f. 154-160°C (benzeno); ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): inter al. 3410, 3230, 2920, 2830, 1500, 1380, 1070, 1030, 960, 800.

5,7-Dihidroxi-2', 4', 5, 6-tetrametoxi-isoflavona (caviunina)

(Di-6)

Cristais levemente amarelados; p.f. 191-193°C (acetona), lit. (20) 191-193°C; ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): inter al. 3400, 2980, 1675, 1635, 1585, 1525, 1470, 1370, 1218, 1160, 1130, 1100, 965, 825, 815; RMN ($CDCl_3$, τ): -3,08 (s) 1H (OH), 2,10 (s) 1H (H-2), 3,10 (s) 1H (H-6'), 3,33 (s) 1H (H-3'), 3,42 (s) 1H (OH), 3,47 (s) 1H (H-8), 5,97 (s) 3H (OCH_3), 6,07 (s) 3H (OCH_3), 6,13 (s) 3H (OCH_3) 6,19 (s) 3H (OCH_3).

3'-O-Metilorobol

(Di-7)

Cristais incolores; p.f. 218-220º C (metanol); ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): inter al. 3320, 1660, 1625, 1582, 1518, 1455, 1380, 1280; λ_{max}^{EtOH} (nm): 265, 295, 345, (20400, 9300, 360); $\lambda_{max}^{EtOH+NaOH}$ (nm): 280, 330 (ε 18600, 10500), $\lambda_{max}^{EtOH+NaOH+HCl}$ (nm): regenerou a curva em EtOH; $\lambda_{max}^{EtOH+NaOc}$ (nm): 274, 330 (20700, 6000); $\lambda_{max}^{EtOH+H_3BO_3+NaOAc}$ (nm): 265, 295, 345, (ε 18000, 6600, 2000); $\lambda_{max}^{EtOH+AlCl3}$ (nm): 277, 315 (ε 21900, 6000); RMN (CD_3COCD3, τ): -3,30 (s) 1H (OH-5), 1,84 (s) 1H (H-2), 2,74 (d, J 2) 1H (H-2'), 2,90 (d, J 8 e 2) 1H (H-6'), 3,14 (d, J 2) 1H (H-5'), 3,57 (d, J 2) 1H (H-8), 3,70 (d, J 2) 1H (H-6), 6,10 (s) 3H (OCH_3). EM: M+1 301 (16%), M^+ 300 (100%), m/e (%) 299 (9), 285 (11), 284 (12), 271 (10), 268 (36), 257 (11), 229 (15) 179 (9), 177 (9), 163 (10), 153 (34), 149 (16), 148 (16), 137 (10), 135 (11), 134 (15), 133 (23), 132 (38), 124 (10), 123 (9), 120 (15), 117 (13), (23).

Triacetato derivado do 3'-O-metilorobol

(Di-7-Ac)

Di-7 (50 mg) foi acetilada de acordo com a técnica descrita na pág. 102 fornecendo Di-7-Ac (51 mg), cristais in-

colores; p.f. 184- 186° C (benzeno): ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}) 1745, 1617, 1505, 1430, 1365, 1270, 1200, 1125, 1030, 910; RMN (CD_3COCD_3, τ): 1,58 (s) 1H (H-2), 2,53 (d, J 2) 1H (H-8), 2,72 (d, J 9) 2H (a-5', a-6'), 2,78 (d, J 2) 1H (H-2'), 2,91 (d, J 2) 1H (H-6), 6,10 (s) 3H (OCH_3), 7,62 (s) 6H (2 x $COCH_3$), 7,70 (s) 3H ($COCH_3$).

7-Hidroxi-4'-metoxi-isoflavona (formononetina)

(Di-8)

Cristais incelores; p.f. 250-252° C (benzeno + metanol 9:1), lit. (1b) 235 - 237 e 257 - 259° C (duplo); ν_{KBrmax} (cm^{-1}): inter al. 3140, 1640, 1600, 1510, 1450, 1200, 1190, 1110, 1030, 900, 850, 830, 780; $\lambda_{EtOHmax}$ (nm): 250, 260 infl., 300 (ε resp. 20200, 19200, 8800); $\lambda_{max}^{EtOH+NaOH}$ (nm): 260, 340 (ε resp. 23500, 9500); $\lambda_{max}^{EtOH+NaOH+HCl}$ (nm): regeneração da curva em EtOH; $\lambda_{max}^{EtOH+AlCl}$ (nm): 260, 340 (ε resp. 22600, 900); $\lambda_{max}^{EtOH+AlCl}$ (nm): não houve alteração.

RESUMO E CONCLUSÃO

A composição química encontrada para as quarto espécies vegetais analisadas foi a seguinte:

Alburno da *Tipuna tipu*: sitosterol, ácido esteárico e formononetina.

Embrião da *Andira legalis*: sitosterol e andirina.

Madeira da *Dalbergia riparia*: tectorigenina, dalbergina, 6,7-dimetoxi-3', 4'-metilenodioxi-isoflavona, afromosina, S-4-metoxidalbergiona, caviunina, (+)-3-hidroxi-9-metoxipterocarpano, 7-O-glicosilcaviunina e 7-O-glicosiltectorigenina.

Madeira da *Dalbergia inundata*: lupenona, ácido esteárico, S-4-metoxidalbergiona, lupeol, sitosterol e stigmasterol, caviunina, 3'-0-metilorobol e formononetina.

Em consequência, enquadram-se as duas espécies de *Dalbergia* estudadas no grupo denominado Dalbergiae pantropicales (25), o que assinala a sua origem relativamente primitiva. Do ponto de vista químico registra-se a primeira descrição de 6,7-dimetoxi-3',4'-metilenodioxi-isoflavona, 7-0-glicosilcaviunina e 3'-O-metilorobol.

O trabalho sobre *Tipuana tipu* indica que a espécie é uma típica leguminosa da sub-famílIa Papilionatae, pois muitas espécies desse táxon contêm formononetina.

O alto teor em andirina do fruto da *Andira legalis* sugere que esse aminoácido desempenha papel essencial na a-daptação e na sobrevivência da espécie ao meio em que vive.

BIBLIOGRAFIA

(1) A. Braga de Oliveira, Tese de Doutoramento, Universidade Federal de Minas Gerais, a. pág. 188, b. pág. 195 c. pág. 232, d. pág. 233 (1967).

(2) C. Toledo Rizzini, Rev. Brasil. Biol., 209 (1971).

(3) C.F.P. de Martius, Flora Brasiliensis enumeratio Plantarum in Brasilia, XV, parte I, a. pág. 262, b. pág. 291, Monachii, Lipsia (1866-1868).

(4) Handbook of Chemistry and Physics, 49th ed., pág. C-435, The Chemical Rubber Co. (1968-1969).

(5) H.Blau, Zeitschr physiol., Chem., 58, 153 (1919); Chem. Abstr., 3, 1878 (1909).

(6) E. Winterstein, Zeitschr physiol., Chem., 105, 20 (1919); Chem. Abstr., 13, 3158 (1919).

(7) O. Hiller-Bombien, Arch. Pharm., 230, 513 (1892); Chemisches Central-Blatt, 64, 36 (1893).

(8) A. Ducke, As Leguminosas da Amazônia Brasileira, 2a. ed., a. pág. 174, b. pág. 175, Boletim Técnico do Instituto Agronômico do Norte, 18 (1949).

(9) J.B. Harborne, O.R. Gottlieb e M. Taveira Magalhães, J. Org. Chem., 28, 881 (1963).

(10) H.D. Gibbs, J. Biol. Chem., 72, 649 (1927).

(11) F.E. King, T.J. King and L.C.Manning, J.Chem., Soc. , 563 (1957).

(12) A. Banerji, V.V.S. Murti, T.R. Seshadri and R.S.Thaku, Indian J. Chem., 1, 25 (1963; Chem. Abstr., 59 , 3877 (1963).

(13) R.V.M. Campbell, S.H. Harper e A.D. Kemp, J.Chem.Soc. (c), 1787 (1969).

(14) W.B. Eyton, W.D. Ollis, I.O. Sutherland, O.R.Gottlieb, M. Taveira Magalhães e L.M. Jackman, Tetrabedron, 21, 2683 (1965).

(15) A.K. Ahluwália e T.R. Seshadri, J. Chem. Soc. 1970 (1957).

(16) J. Rêgo de Souza, Tese de Mestrado, pág. 14, Universidade Federal de Minas Gerais (1968).

(17) R. de Alencar, R. Braz Filho e O.R. Gottlieb, Phytochemistry, 11, 1517 (1972).

(18) C.H. Souza Andrade, Tese de Mestrado, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, a.pág. 64, b. pág. 13 (1972).

(19) S. Itô, Y. Fujise e A. Mori, Chem. Com., 595 (1965).

(20) O.R. Gottlieb e M. Taveira Magalhães, J. Org. Chem., 26, 2449 (1961).

(21) R.L. Shriner, E.J. Matson and R.E. Danschroder, J.Am. Chem. Soc., 61, 2322 (1939).

(22) M.A. Coelho Kaplan, Tese de Mestrado, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, a. pág. 32, b. pág. 33 (1967).

(23) E. Wong, J. Org. Chem., 28, 233C (1963).

(24) W. A. Dement and T.J. Mabry, Phytochemistry, 11, 1089 (1972).

(25) A. Braga de Oliveira, O.R. Gottlieb, W.D. Ollis and C.T. Rizzini, Phytochemistry, 10, 1863 (1971).