

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

ESTUDO DOS CONSTITUINTES QUÍMICOS DAS ESPÉCIES

Byrsonima variabilis Juss.

Stigmaphyllon tomentosum Juss.

JOAQUIM BATISTA DE TOLEDO

SOB A ORIENTAÇÃO DOS PROFESSORES:

RAIMUNDO BRAZ FILHO

ANSELMO ALPANDE MORAIS

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

Itaguaí, Rio de Janeiro

Março/1991

TÍTULO DA TESE

ESTUDO DOS CONSTITUÍNTES QUÍMICOS DAS ESPÉCIES

Byrsonima variabilis Juss.

Stigmaphyllon tomentosum Juss.

AUTOR

JOAQUIM BATISTA DE TOLEDO

APROVADO EM 01/03/91

Ao Prof. Dr. José Badini,
catalizador irretocável do meu amor
para com a natureza, e as minhas
filhas: Nádia, Nádima e Nédima,
razão maior de minha luta.

"A simplicidade na relação humana com a vida, deu a mim a confiança no sentimento da amizade, motivo de todas as harmonias. A minha alegria está em saber que este sentimento está presente em todos nós, gerando o vento que conduz a vela aberta para além do mar."

Walter Franco

Aos professores:

Raimundo Braz Filho

Ceres Maria Rezende Gomes,

esta singela homenagem

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Raimundo Braz Filho, pela orientação e, sobretudo, pelo agradável convívio.

Ao Prof. Anselmo Alpande Morais, pela co-orientação e, sobretudo, pela amizade e compreensão.

Aos professores do Curso de Pós-Graduação em Química Orgânica do ICE da UFRRJ, pela dedicação às aulas ministradas.

Aos Profs. Antônio Fortes, Carlos Roberto Caetano Chaves e Willibrordus Joseph Antonius Copray, pelo constante incentivo e pelos puxões de orelha, não deixando que me curvasse diante dos obstáculos.

Aos Profs. José Badini e Amélia Kassis de Oliveira, DECBI, ICEB, UFOP, pela identificação e informações a respeito do material botânico.

Aos Profs Ceres Maria Rezende Gomes, Heraldo Hugo de Moraes, Paulo Marcos de Barros Monteiro e ao Farm. Vicente Gomes Pinto Coelho, pela leitura, correção e sugestões ao texto.

Aos Profs. Silvio Martins Jr. e Victor M. Rumjanek, ICE, UFRRJ, pela cortesia dos espectros de RMN^1H , RMN^{13}C e $^1\text{H} \times ^1\text{H}$ -HOMOCOSY.

Ao Prof. Massayoshi Yoshida, IQ, USP pela cortesia dos espectros de CO-MS.

Ao Prof. Antônio Jorge Ribeiro da Silva, NPPN, UFRJ, pela cortesia dos espectros de massas.

Ao Eli Baldez Siqueira, ICE, UFRRJ, pela cortesia dos espectros IV.

Aos colegas do Curso de Pós Graduação em Química Orgânica do ICE, UFRRJ, da Sesquicentenária Escola de Farmácia e do ICEB, UFOP, pela amizade e reconhecido apoio para alcançar este objetivo.

Aos funcionários do Curso de Pós-Graduação do ICE, UFRRJ, e do ICEB, UFOP, pela colaboração em todas as etapas do curso e, sobretudo, pela amizade.

Ao Marcos Valério Perón, Curso de Pós-Graduação em Botânica Sistemática, Jardim Botânico, RJ, pela colaboração na descrição do material botânico.

Ao Jorge Luiz da Silva, Técnico de Herbário, DECBI, ICEB, UFOP, pelo ânimo na coleta do material botânico e, sobretudo, pela amizade.

Ao José Geraldo de Araújo, Coordenador de Comunicação, e aos funcionários Francisco Basílio de Castro Neto e Lúcia Maria Martins, pelo apoio recebido em todos os serviços executados na Imprensa da UFOP.

À funcionária Maria Celeste Augusto Lima, ICE, UFRRJ, e à acadêmica Dirce Bonfim Tavares, Curso de Farmácia, UFOP, pelos trabalhos de datilografia e computação, respectivamente.

A Clotilde Maria de Assis, secretária da CPPG, UFOP, pelas informações referentes à CAPES e, sobretudo, pela amizade.

A Mariza Cristina Tortes, bibliotecária, ICEB, UFOP, pelo apoio na citação das referências e, sobretudo, pela amizade.

Aos alunos do Curso de Farmácia, UFOP, razão maior desta caminhada.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

B I O G R A F I A

JOAQUIM BATISTA DE TOLEDO, filho de Joaquim Sabino Toledo e de Eponina Batista de Toledo, nasceu a 11 de dezembro de 1947 na cidade de Bom Jesus do Galho, MG.

Cursou o primeiro grau no Grupo Escolar Monsenhor Messias (1957-60) e no Ginásio D. Carloto (1962-66), Bom Jesus do Galho, MS, e o segundo grau no Colégio Arquidiocesano (1967-69), Ouro Preto, MG. Matriculou-se no curso de Farmácia da Escola de Farmácia da UFOP em 1970, graduando-se em Farmácia-Bioquímica, habilitação Indústria, em 1973. Ingressou em julho de 1985 no curso de Pós-Graduação "*Lato Sensu*" a nível de Especialização em Metodologia do Ensino Superior, UFOP, titulando-se em dezembro de 1986.

Foi Professor de Química Orgânica do Colégio Arquidiocesano de Ouro Preto (1971 - 74). Em fevereiro de 1974, foi contratado como Professor Auxiliar de Ensino de Química Orgânica I, Departamento de Química da Escola de Farmácia da UFOP. Atualmente, exerce o cargo de Professor Assistente do Departamento de Química do ICEB da UFOP.

RESUMO

O principal objetivo do presente estudo fitoquímico seria o isolamento de iridóides na espécie *Stigmaphyllon tomentosum* Juss, Malpighiaceae. Entretanto, nenhum composto iridano foi isolado.

No extrato hexânico das folhas foram isolados os esteróides: estigmasterol (71) e β -sitosterol (72), e cinco triterpenos: α -amirina (94), β -amirina (96), fridolina (100), fridelinol (111) e lupeol (112). Estas substâncias estão de acordo com o perfil registrado para a família Malpighiaceae, consentindo a classificação botânica da espécie *S. tomentosum* Juss.

No extrato etanólico das folhas foi isolado o flavanóide glicosilado: 3,7-di-O- α -L-ramnopiranosil-4',5-diidroxiflavonol (117), substância com atividade antiinflamatória.

No extrato etanólico das flores de *Byrsonima variabilis* Juss. foram isoladas as substâncias: galato de

etila (104), eriodictiol (105), luteolina (106) e quercimeritrina(110).

Este trabalho descreve o primeiro relato das substâncias: (105), (106), (110), (111), (112) e (117) na família Malpighiaceae.

ABSTRACT

The main objective of the present phytochemical dissertation was the isolation of iridoids in the *Stigmaphyllon tomentosum* Juss species, Malpighiaceae. However, no iridane compound was isolated.

In the hexanic extract of the leaves, the following steroids were isolated: stigmasterol (71) and β -sitosterol (72), and five triterpenes: α -amyrin (94), β -amyrin (96), friedelin (100), friedelinol (111), and lupeol (112). These substances are in accordance with the registered profile for the Malpighiaceae family and correspond with the botanical classification of the *S. tomentosum* Juss. species.

In the ethanolic extract of the leaves, the flavonoid glycoside: 3,7-di-O- α -L-rhamnopyranosyl-4',5-dihydroxyflavonol (117) was isolated, a substance with an antiinflammatory activity.

In the ethanolic extract of the *Byrsonima variabilis* Juss flowers, the following substance were

isolated: ethyl gallate (104), eriodictyol (105), luteolin (106) and quercimeritrin (110).

This dissertation describes the first report of the isolation of the substances: (105), (106), (110), (111), (112) and (117) in the Malpighiaceae family,

ABREVIATURAS

| | | |
|-------|---|---|
| Ac | : | Acetilado |
| AcO | : | Acetato |
| AcONa | : | Acetato de sódio |
| Alt | : | Altura |
| Baar | : | <i>Banisteriopsis caapi</i> |
| Baca | : | <i>B. argentea</i> |
| Bain | : | <i>B. inebrians</i> |
| Baru | : | <i>B. rusbyana</i> |
| BVFE | : | Extrato etanólico das folhas de <i>Byrsonima variabilis</i> |
| Bycr | : | <i>Byrsonima crassifolia</i> |
| Byin | : | <i>B. intermedia</i> forma <i>latifolia</i> |
| Byse | : | <i>B. sericea</i> |
| Bysp | : | <i>B. spicata</i> |
| Byve | : | <i>B. verbascifolia</i> |
| Capa | : | <i>Cabi paraensis</i> |
| ° C | : | Graus centígrados |
| CAPS | : | Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal |

de Nível Superior

| | | |
|-------|---|---|
| CC | : | Cromatografia em coluna |
| CCD | : | Cromatografia em camada delgada |
| CCDC | : | Cromatografia em camada delgada comparativa |
| CL | : | Caule |
| cm | : | Centímetro |
| compr | : | Comprimento |
| CPPG | : | Coordenação de Pesquisa e Pós-Graduação |
| CS | : | Casca |
| d | : | Dubleto |
| dd | : | Duplo-dubleto |
| DECBI | : | Departamento de Ciências Biológicas |
| DEPT | : | Método de transferência de polarização de um núcleo (geralmente ^1H) para outro (^{13}C), obtendo-se uma intensificação de sinal do último superior ao NOE |
| diâm | : | Diâmetro |
| DMSO | : | Dimetilsulfóxido |
| E. I. | : | Energia de ionização |
| EM | : | Espectro de massas |
| Et | : | Etil |
| EtOH | : | Etanol |
| eV | : | Elétron-Volt |
| FH | : | Folha |
| FR | : | Fruto |
| g | : | Grama |

| | | |
|--|---|---|
| GC-MS | : | Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa |
| $^1\text{H} \times ^1\text{H}$ HOMOCSY | : | Correlação homonuclear bidimensional próton-próton |
| Hean | : | <i>Heteropteris angustifolia</i> |
| Heum | : | <i>H. umbellata</i> |
| Hima | : | <i>Hiptage madablota</i> |
| H z | : | Hertz |
| ICE | : | Instituto de Ciências Exatas |
| ICEB | : | Instituto de Ciências Exatas e Biológicas |
| I Q | : | Instituto de Química |
| I V | : | Infravermelho |
| J | : | Constante de acoplamento |
| k g | : | Kilograma |
| k m | : | Kilômetro |
| Larg | : | Largura |
| Lola | : | <i>Lophanthera lactescens</i> |
| m | : | Metro e Multipleteo |
| m g | : | Miligrama |
| m l | : | Mililitros |
| m m | : | Milimetro |
| Maco | : | <i>Halpighia cornigera</i> |
| Mapu | : | <i>M. puniceifolia</i> |
| Me | : | Metil |
| M G | : | Minas Gerais |
| M H z | : | Mega -Hertz |

| | | |
|---------------------|---|---|
| MeOH | : | Metanol |
| m/z | : | Relação massa/carga |
| min | : | Minuto |
| nm | : | Nanômetro |
| NOE | : | Variação da intensidade do sinal de RMN de um núcleo produzido por saturação do sinal do outro núcleo, que com ele se encontra acoplado dipolarmente. |
| NPPN | : | Núcleo de Pesquisa de Produtos Naturais |
| PICD | : | Programa Institucional de Capacitação de Docentes |
| pf | : | Ponto de fusão |
| ppm | : | Partes por milhão |
| q | : | Quarteto |
| Rf | : | Razão entre a distância percorrida pela substância e a distância percorrida pela frente da fase móvel |
| RJ | : | Rio de Janeiro |
| RMN ¹³ C | : | Ressonância magnética nuclear de carbono 13 |
| RMN ¹ H | : | Ressonância magnética nuclear protônica |
| RZ | : | Raiz |
| S | : | Esquerdo |
| s | : | Singleto |
| sl | : | Singleto largo |
| Stco | : | <i>Stigmaphyllon convolvulifolium</i> |

| | | |
|-------|---|---|
| STFE | : | Extrato etanólico das folhas de <i>Stigma- phyllon tomentosum</i> |
| STFH | : | Extrato hexânico das folhas de <i>Stigmaphy- llyon tomentosum</i> |
| Stsa | : | <i>Stigmaphyllon sagittatum</i> |
| t | : | Tripleto |
| tl | : | Tripleto largo |
| Tab. | : | Tabela |
| TMS | : | Tetrametilsilano |
| Trau | : | <i>tristelllateria australis</i> |
| UFOP | : | Universidade Federal de Ouro Preto |
| UFRJ | : | Universidade Federal do Rio de Janeiro |
| UFRRJ | : | Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro |
| USP | : | Universidade de São Paulo |
| UV | : | Ultravioleta |

ÍNDICE

| | Pág. |
|---|------|
| 1 - INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 - CONSIDERAÇÕES BOTÂNICAS SOBRE A FAMÍLIA MALPI- GHIACEAE | 17 |
| 2.1 - Introdução | 17 |
| 2.2 - Descrição botânica da espécie <i>Byrsonima va- riabilis</i> Juss | 18 |
| 2.3 - Descrição botânica da espécie <i>Stigmaphyllom tomentosum</i> Juss | 19 |
| 3 - CONSTITUINTES QUÍMICOS DA FAMÍLIA MALPIGHIACEAE | 22 |
| 3.1 - Introdução | 22 |
| 3.2 - Comentários sobre os constituintes químicos, classificados por grupos de substâncias | 34 |
| 3.2.1 - Alcalóides | 34 |
| 3.2.2 - Constituintes voláteis | 36 |
| 3.2.3 - Endecafilina | 36 |
| 3.2.4 - Esteróides | 37 |
| 3.2.5 - Fenilpropanóides | 37 |
| 3.2.6 - Flavonóides | 38 |

| | | | | |
|--------|---|--|-------|----|
| 3.2.7 | - | Hidrocarbonetos | | 38 |
| 3.2.8 | - | Iridóides | | 38 |
| 3.2.9 | - | Polissacarídeos | | 39 |
| 3.2.10 | - | Saponinas | | 40 |
| 3.2.11 | - | Seconortriterpenóide | | 41 |
| 3.2.12 | - | Taninos | | 41 |
| 3.2.13 | - | Triterpenos | | 42 |
| 3.2.14 | - | Xantonas | | 42 |
| 3.2.15 | - | Constituintes químicos isolados de | | |
| | | <i>Byrsonima variabilis</i> Juss | | 43 |
| 3.2.16 | - | Constituintes químicos isolados de | | |
| | | <i>Stigmaphyllom tomentosum</i> Juss | | 42 |
| 3.3 | - | Conclusão | | 43 |
| 4 | - | RESULTADOS E DISCUSSÃO | | 65 |
| 4.1 | - | Determinação estrutural dos constituintes | | |
| | | químicos isolados do extrato etanólico | | |
| | | (BVFE) das flores de <i>Byrsonima variabilis</i> | | |
| | | Juss | | 65 |
| 4.1.1 | - | Determinação estrutural de BVFE-21 | | 65 |
| 4.1.2 | - | Determinação estrutural de BVFE-22 | | 68 |
| 4.1.3 | - | Determinação estrutural de BVFE-23 | | 71 |
| 4.2 | - | Determinação estrutural dos constituintes | | |
| | | químicos isolados dos extratos hexânico | | |
| | | (STFH) e etanólico (STFE) das folhas de | | |
| | | <i>Stigmaphyllom tomentosum</i> Juss | | 74 |
| 4.2.1 | - | Determinação estrutural de STFH-31 | | 74 |

| | | | | | | | |
|-------|---|----------------------|-------------------|---------------|---------------|-----------|----------------------|
| 4.2.2 | - | Determinação | estrutural | de | STFH-32 | | 75 |
| 4.2.3 | - | Determinação | estrutural | de | STFH-33 | | 78 |
| 4.2.4 | - | Determinação | estrutural | de | STFE-32 | | 80 |
| 5 | - | PARTE | EXPERIMENTAL | | | | 147 |
| 5.1 | - | Material | e | métodos | | | 147 |
| 5.2 | - | <i>Byrsonima</i> | <i>variabilis</i> | Juss | | | 149 |
| 5.2.1 | - | Coleta | e | identificação | botânica | | 149 |
| 5.2.2 | - | Extração, | isolamento | e | purificação | | |
| | | | dos | constituintes | químicos | orgânicos | |
| | | | | | | | 149 |
| 5.3 | - | <i>Stigmaphyllon</i> | <i>tomentosum</i> | Juss | | | 151 |
| 5.3.1 | - | Coleta | e | identificação | botânica | | 151 |
| 5.3.2 | - | Extração, | isolamento | e | purificação | | |
| | | | dos | constituintes | químicos | orgânicos | |
| | | | | | | | 152 |
| 5.4 | - | Reação | de | acetilação | | | 159 |
| 6 | - | DADOS | FÍSICOS | DOS | CONSTITUENTES | ISOLADOS | DE |
| | | | | | | | <i>Byr-</i> |
| | | | | | | | <i>sonima</i> |
| | | | | | | | <i>variabilis</i> |
| | | | | | | | Juss. e de |
| | | | | | | | <i>Stigmaphyllon</i> |
| | | | | | | | <i>tomen-</i> |
| | | | | | | | <i>tosum</i> |
| | | | | | | | Juss |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | 169 |
| 7 | - | REFERÊNCIAS | | | | | 184 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | pág. |
|---|------|
| Figura 1 - Sistema de Dahlgren (1980) de classificação de Angiospermas: distribuição aproximada de iridóides (espaço hachurado) [16] | 16 |
| Figura 2 - Reprografia de um exemplar de <i>Stigmaphyllon tomentosum</i> Juss. [32] | 21 |
| Figura 3 - Espectro IV de BVFE-21 (104), registrado em pastilha de KBr | 86 |
| Figura 4 - Espectro de massas de BVFE-21 (104) | 87 |
| Figura 5 - Espectro de RMN ¹ H de BVFE-21 (104) registrado a 60,00 MHz em CD ₃ COCD ₃ e TMS como referência interna | 88 |
| Figura 6 - Espectro IV de BVFE-22a (105) e BVFE-22b (106), registrado em pastilha de KBr | 89 |
| Figura 7 - Espectro de RMN ¹ H de BVFE-22a (105) e BVFE-22b(106), registrado a 200,00 MHz em CD ₃ COCD ₃ e TMS como referência interna | 90 |
| Figura 8 - Espectro de massas de BVFE-22a(105) e BVFE- | |

| | | |
|-----------|--|-----|
| | 22b (106) | 91 |
| Figura 9 | - Espectro de RMN ¹³ C de BVFE-22a (105) e BVFE-22b(106), totalmente desacoplado, registrado a 50,30 MHz em CD ₃ COCD ₃ e TMS como referência interna | 92 |
| Figura 10 | - Espectro IV de BVFE-23 (110), registrado em pastilha de KBr | 93 |
| Figura 11 | - Espectro de RMN ¹ H de BVFE-23 (110), registrado a 200,00 MHz em CD ₃ SOCD ₃ e TMS como referência interna | 94 |
| Figura 12 | - Espectro de massas de BVFE-23 (110) | 95 |
| Figura 13 | - Espectro IV de STFH-31a (100) e STFH-31b (111), registrado em pastilha de KBr | 96 |
| Figura 14 | - Espectro de massas de STFH-31a (100) e STFH-31b (111) | 97 |
| Figura 15 | - Espectro de RMN ¹ H de STFH-31a (100) e STFH-31b (111), registrado a 200,00 MHz em CDCl ₃ e TMS como referência interna | 98 |
| Figura 16 | - Espectro de RMN ¹³ C de STFH-31a (100) e STFH-31b (111), totalmente desacoplado, registrado a 50,30 MHz em CDCl ₃ e TMS como referência interna | 99 |
| Figura 17 | - Espectro de RMN ¹³ C-DEPT de STFH-31a (100) e STFH-31b (111), registrado a 50,30 MHz em CDCl ₃ e TMS como referência interna | 100 |
| Figura 18 | - Espectro IV de STFH-32a (94), STFH-32b (96) | |

| | | |
|-----------|--|-----|
| | e STFH-32c (112), registrado em pastilha de KBr | 101 |
| Figura 19 | - Espectro de massas de STFH-32a(94). STFH-32b (96) e STFH-32c (112) | 102 |
| Figura 20 | - Espectro de RMN ¹ H de STFH-32a (94), STFH-32b (96) e STFH-32c (112), registrado a 200.00MHz em CDCl ₃ e TMS como referência interna | 103 |
| Figura 21 | - Espectro de RMN ¹³ C de STFH-32a (94), STFH-32b (96) e STFH-32c (112, totalmente desacoplado, registrado a 50 30 MHz em CDCl ₃ e TMS como referência interna | 104 |
| Figura 22 | - Espectro de RMN ¹³ C-DEPT de STFH-32a (94), STFH-32b (96) e STFH-32c (112), regiatriado a 50,30 MHz em CDCl ₃ e TMS como referência interna | 105 |
| Figura 23 | - Espectro IV de STFH-33 (71 e 72), registrado em pastilha de KBr | 106 |
| Figura 24 | - Espectro de massas de STFH-33 (71 e 72) | 107 |
| Figura 25 | - Espectro de RMN ¹³ C de STFH-33 (71 e 72), totalmente desacoplado, registrado a 50.30 MHz em CDCl ₃ e TMS como referência interna | 108 |
| Figura 26 | - Espectro de RMN ¹³ C-DEPT de STFH-33(71 e 72) registrado a 50,30 MHz e em TMS como referência interna | 109 |

- Figura 27 - Espectro de RMN^1H de STFH-33 (71 e 72), registrado a 200.00 MHz em CDCl_3 e TMS como referência interna 110
- Figura 28 - Espectro IV de STFE-32 (117), registrado em pastilha de KBr 111
- Figura 29 - Espectro de RMN^1H de STFE-32 (117), registrado a 200,00 MHz em CD_3OD e TMS como referência interna 112
- Figura 30 - Correlação homonuclear-bidimensional (^1H x ^1H -HOMOCOSY) de STFE-32 (117), registrada a 200,00 MHz em CD_3OD e TMS como referência interna 113
- Figura 30a - Expansão da faixa de 3,00 a 6,00 ppm correspondente ao espectro da Figura 30 114
- Figura 31 - Espectro de RMN^1H de STFE-32Ac (117a), registrado a 200,00 MHz em CDCl_3 e TMS como referência interna 115
- Figura 32 - Espectro de RMN^{13}C de STFH-32 (117), totalmente desacoplado, registrado a 50,30 MHz em CD_3OD e TMS como referência interna ... 116
- Figura 33 - Espectro de RMN^{13}C de STFE-32Ac (117a), totalmente desacoplado, registrado a 50,30 MHz em CDCl_3 e TMS como referência interna 117
- Figura 34 - Correlação homonuclear-bidimensional (^1H x ^1H -HOMOCOSY) de STFE-32Ac (117a),

| | | |
|------------|---|-----|
| | registrada a 200,00 MHz em CDCl_3 e TMS | |
| | como referência interna | 118 |
| Figura 34a | - Expansão da faixa de 3,00 a 6,00 ppm corres- pondente ao espectro da Figura 34 | 119 |
| Figura 35 | - Espectro UV de STFE-32 em MeOH | 120 |
| Figura 36 | - Espectro UV de STFE-32 (117) + AcONa | 121 |
| Figura 37 | - Espectro UV de STFE-32 (117) + AlCl_3 | 122 |
| Figura 38 | - Espectro UV de STFE-32 (117) + AlCl_3 + HCl | 123 |
| Figura 39 | - Espectro de massas de STFE-32 (117) | 124 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | | | Pág. |
|--------|----|---|------|
| Tabela | 1 | - Alcalóides | 45 |
| Tabela | 2 | - Constituintes químicos voláteis dos frutos de <i>Byrsonima crassifolia</i> Juss | 50 |
| Tabela | 3 | - Endecafilina | 52 |
| Tabela | 4 | - Esteróides | 53 |
| Tabela | 5 | - Fenilpropanóides | 55 |
| Tabela | 6 | - Flavonóides | 56 |
| Tabela | 7 | - Iridóides | 57 |
| Tabela | 8 | - Seconortriterpenóide | 58 |
| Tabela | 9 | - Taninos | 59 |
| Tabela | 10 | - Triterpenóides | 60 |
| Tabela | 11 | - Xantona | 62 |
| Tabela | 12 | - Constituintes químicos isolados do extra- to etanólico (eluato acetato de etila) das flores de <i>Byrsonima variabilis</i> Juss | 63 |
| Tabela | 13 | - Constituintes químicos isolados do extra- to hexânico e do extrato etanólico (parti- | |

| | | |
|-----------|--|-----|
| | ção acetato de etila) das folhas de <i>Stig-</i> <i>maphyllon tomentosum</i> Juss | 64 |
| Tabela 14 | - Dados de RMN ¹ H (60,00 MHz, CD ₃ COCD ₃ , δ, TMS como referência interna) de BVFE-21 104) ... | 132 |
| Tabela 15 | - Dados de RMN ¹ H [200,00 MHz, CD ₃ COCD ₃ , δ, J (Hz), TMS como referência interna] de BVFE- 22a (105) e BVFE-22b (106) | 133 |
| Tabela 16 | - Dados de RMN ¹³ C (50,30 MHz, CD ₃ COCD ₃ , δ, TMS como referência interna) de BVFE-22a (105) e BVFE-22b (106) comparados com os valores descritos na literatura | 134 |
| Tabela 17 | - Dados de RMN ¹ H (200,00 MHz, CD ₃ SOCD ₃ , δ, TMS como referência interna) de BVFE-23 (110) | 135 |
| Tabela 18 | - Dados de RMN ¹ H (200,00 MHz, CDCl ₃ , δ, TMS como referência interna) de STFH-31a (100) e STFH-31b (111) | 136 |
| Tabela 19 | - Dados de RMN ¹³ C (50,30 MHz, CDCl ₃ , δ, TMS como referência interna) de STFH-31a (100) e STFH-31b (111) comparados com os valores descritos na literatura | 137 |
| Tabela 20 | - Dados de RMN ¹ H [200,00 MHz, CDCl ₃ , δ, J (Hz), TMS como referência interna] de STFH-32a (94), STFH-32b (96) e STFH-32c (112) | 139 |

- Tabela 21 - Dados de RMN¹³C (50,30 MHz, CDCl₃, δ, TMS como referência interna) de STFH-32a (94), STFH-32b (96) e STFH-32c (112) comparados com os valores descritos na literatura 140
- Tabela 22 - Dados de RMN¹³C (50,30 MHz, CDCl₃, δ. TMS como referência interna) de STFH-33 (72) comparados com os valores descritos na literatura 143
- Tabela 23 - Dados de RMN¹H [200,00 MHz, CD₃OD (117) e CDCl₃ (117a), δ, J(Hz), TMS como referência interna] de STFE-32 (117) e STFE-32Ac (117a) comparados com as substâncias modelo (114), (114a), (115), (115a) e (116) 145
- Tabela 24 - Dados de RMN¹³C [50,30 MHz, CD₃OD (117) e CDCl₃ (117a), δ. TMS como referência interna] de STFE-32 (117) e STFE-32Ac (117a) comparados com as substâncias modelo (114), (114a), (115), (115a), (116), (118) e (119), registrados em piridina-d₅ [(114) e (115a)], CDCl₃ (114a) e DMSO-d₆ [(115), (116), (118) e (119), os dois últimos a 95°C] e TMS como referência interna 146
- Tabela 25 - Cromatografia em coluna de sílica do eluato (26,40g) acetato de etila (BVFE-2), obtido do fracionamento do extrato etanó-

| | | |
|-----------|--|-----|
| | lico das flores (BVFE) | 164 |
| Tabela 26 | - Cromatografia de coluna de sílica (filtrante) da interface [(STFH-1) 1,00 g], obtida pela partição do extrato hexânico das folhas (STFH) | 165 |
| Tabela 27 | - Cromatografia em coluna de sílica do resíduo (2,90 g) MeOH/H ₂ O (STFH-3), obtido por partição do extrato hexânico das folhas (STFH) | 166 |
| Tabela 28 | - Cromatografia em coluna de sílica do resíduo (4,20 g) do éter de petróleo (STFH-2), obtido através da partição do extrato hexânico das folhas (STFH) | 167 |
| Tabela 29 | - Cromatografia em coluna de sílica do resíduo (6,50 g) acetato de etila (STFE-3), obtido através da partição do extrato etanólico das folhas (STFE) | 168 |

ÍNDICE DE ESQUEMAS

| | Pág. |
|--|------|
| Esquema 1 - Principais caminhos de fragmentação observados para BVFE-21 (104) no espectrometro de massa | 125 |
| Esquema 2 - Principais caminhos de fragmentação observados para BVFE-22a (105) e BVFE-22b (106) no espectrômetro de massa | 126 |
| Esquema 3 - Principais caminhos de fragmentação observados para BVFE-23 (110) no espectrômetro de massa | 127 |
| Esquema 4 - Principais caminhos de fragmentação observados para STFH-31a (100) e STFH-31b (111) no espectrômetro de massa | 128 |
| Esquema 5 - Principais caminhos de fragmentação observados para STFH-32 (94), STFH-32b (96) e STFH-32c (112) no espectrômetro de massa | 129 |
| Esquema 6 - Principais caminhos de fragmentação observados para STFH-33 (71 e 72) no espec- | |

| | | | |
|---------|----|---|-----|
| | | trômetro de massa | 130 |
| Esquema | 7 | - Principais caminhos de fragmentação observados para STFE-32 (117) no espectrômetro de massa | 131 |
| Esquema | 8 | - Isolamento de BVFE-21, BVFE-22 e BVFE-23 . . . | 161 |
| Esquema | 9 | - Isolamento de STFH-31, STFH-32 e STFH-33 . . . | 162 |
| Esquema | 10 | - Isolamento de STFH-32 | 163 |

I - INTRODUÇÃO

Podem-se abater florestas quando necessário, mas é chegado o momento de acabar com a sua destruição. As florestas... gemem sob o machado, milhares de árvores morrem, os covis dos animais selvagens e os ninhos dos pássaros esvaziam-se, os rios enchem-se de terra e secam, paisagens maravilhosas desaparecem para sempre. Tchekhow, L'esprit de bois.

Sampaio, modificando o Sistema Geobotânico de Engler com relação à Geografia do Brasil, dividiu a Flora Brasiliensis em duas grandes províncias:

a) - Província Amazônica ou Flora Amazônica (40% do território brasileiro)

b) - Província Extra-Amazônica ou Flora Geral (60% de território brasileiro) [1].

Portanto, o município de Ouro Preto, com uma vegetação campestre, tipicamente sub-xerófila, situa-se na flora Extra-Amazônica[1].

Durante uma excursão botânica pelo município em apreço, Zurlo coletou algumas espécies dos cerrados, entre elas, *Caryocar brasiliensis* Cambess., Caryocaraceae; *Qualea*

grandiflora Mart., Vochysiaceae; *Kielmeyera coriacea* Mart., Guttiferae e *Eugenia dysenterica* DC, Myrtaceae. Estas e outras espécies coletadas, cujas exsicatas estão depositadas no Herbário José Badini do Departamento de Ciências Biológicas do ICEB da UFOP, caracterizam mais uma mancha de cerrado em Minas Gerais situada entre os distritos de Cachoeira do Campo. Amarantina. Santo Antônio do Leite. Engenheiro Corrêa, São Julião, Glaura e Ana de Sá. Esta mancha de cerrado fica entremeada por pequenas matas ou capões que, infelizmente, estão desaparecendo, à medida que são destruídos para a produção de carvão [1].

A altitude média do município de Ouro Preto é de 1200 m (1061 m na Estação da via Férrea e 1130 m na Praça Tiradentes). As altitudes máximas são: Pico do Itacolomy (1752 m Pico de Itabira (1573 m). Serra de Ouro Branco (1570 m) Serra de Ouro Preto (1500 m). Serra de Lavras Novas (1300 m) Morro de São Sebastião (1300 m) e Serra do Batatal (1750 m) [1].

A extensão territorial é de 1732 km², limitando-se com os municípios de Mariana, Cons. Lafaiete, Piranga. Nova Lima e Itabirito [1].

Os campos ruprestes são aqueles de altitude, que situam-se, em geral, acima de 900 metros. São uma forma única de vegetação, tanto pela variedade de espécies que reúne, como pela maneira como estas se distribuem, com as plantas crescendo sobre pedra, em solo pedregoso ou arenoso [2].

Os campos rupestres, embora tenham sua continuidade quebrada por manchas de cerrados ou de matas são, em geral, bem abertos, atravessados por inúmeros riachos permanentes e por alguns rios, com suas matas de galeria (assim chamadas porque margeiam os cursos d'água). Os rios são de grande beleza, pois, sendo o leito de pedra e o terreno acidentado, formam-se muitas cachoeiras e piscinas naturais. Na época das chuvas, o rápido escoamento das águas provoca o aparecimento de muitos riachos temporários [2].

Os arbustos maiores que, de modo geral, não têm mais de 1,50m de altura, crescem nos afloramentos rochosos. Entre estes, desenvolvem-se, quase exclusivamente, espécies herbáceas ou subarbustos. Uma ou outra arvoretta, via de regra, com até dois metros de altura, pode ocorrer nestes espaços ou entre as pedras [2].

Como não existe, normalmente, poeira nestes campos, o colorido das pedras só é alterado pela presença abundante de Líquens das mais variadas formas e cores. A água e o ar puríssimos, aliados à beleza da vegetação, com flores em todos os meses do ano, são um lenitivo para a alma e para o corpo [2].

No Brasil, é nos campos rupestres que ocorre o maior índice e a maior diversidade de espécies endêmica, isto é, aquelas restritas a uma só área. Observa-se aí grande convergência do hábitos vegetativos, inclusive entre famílias afastadas do ponto de vista evolutivo. A ocorrência, em diferentes áreas de campos rupestres, de plantas de famílias

típicas, como Compostas, Melastormáceas, Velosiáceas e Eriocauláceas, confere a estas áreas uma fisionomia uniforme. Deve-se notar que cada área possui espécies peculiares ou endêmicas: dificilmente, encontra-se a mesma espécie em áreas diferentes [2].

Tendo em vista que, de modo geral nos campos rupestres, a água disponível é pouca, ao longo de séculos, as espécies foram se adaptando às características deste habitat, encontrando uma ou mais formas de sobrevivência. Mesmo nas estações chuvosas, a água escoava com rapidez sobre as pedras, através de solos pedregosos - resultantes da decomposição mais recente da rocha - e arenosos - provenientes da decomposição mais antiga -, não permitindo a formação de lençóis freáticos [2].

Durante a noite, sempre mais fria que o dia, há grande formação de neblina, e muitas espécies têm características, que lhes permitem utilizarem-se da umidade do ar. Exemplifica-se com as espécies das canelas-de-ema, da família Velloziaceae. Neste grupo de plantas, quando as folhas velhas caem, suas bainhas permanecem junto ao caule. Internamente às bainhas, correm raízes que têm um tipo especial de tecido (comum em Orquídeas), chamado velame, capaz de acumular água como uma esponja. A esta água junta-se aquela acumulada nas bainhas das folhas caídas, formando-se, em algumas plantas, como na canela-de-ema - *Vellozia filifolia* - um falso tronco, cujo caule tem apenas um centímetro de diâmetro, tudo mais é bainha de folhas e raízes com velame. O tronco constitui, então, um excelente

substrato para o desenvolvimento de Líquens, Orquídeas e Bromélias. Estas plantas têm, ainda, notável capacidade de reter água no tecido das folhas, em decorrência de mecanismos fisiológicos ou de características xeromórficas das folhas, ou seja, de uma morfologia adaptada a ambientes secos [2].

Outras plantas desta mesma família são capazes de se manter vivas, mesmo estando completamente secas e parecem ressuscitar, quando voltam as chuvas. Já foi demonstrado que as folhas removidas do pé de uma destas espécies, e mantidas em câmaras com 56% de umidade relativa, continuavam apresentando, 80 dias depois, uma taxa de fotossíntese maior do que a de respiração. Em contrapartida, as mesmas folhas, mantidas em câmaras de dessecação (onde a umidade é controlada por soluções de concentrações diversas de ácido sulfúrico), voltaram a ficar verdes e a fazer fotossíntese, até 40 dias após terem sido removidas da planta [2].

Por que razão o estudo fitoquímico de espécies de Ouro Preto?

Devido ao desaparecimento de espécimens da flora desta região em espaço de tempo relativamente curto, a qual vem sendo barbaramente destruída pelo fogo ateado, anualmente, nos seus campos e capões de mata.

Na região do Pico do Itacolomy (1752m de alt.), marco indelével na História da descoberta e fundação de Ouro Preto, a queimada, fruto da consciência deliberada do homem, já extinguiu, completamente, da área várias espécies vegetais, como:

Lavoisiera microlicioides Nand., *Lycopodium rubrum* Cham., *Lycopodium taxifolium* Sw., *Lycopodium fontinaloides* Spr. e *Eupatorium itacolomyensis* Schults - Bip [3].

O machado impiedoso do homem também destruiu um magnífico capão de mata primitivo, existente junto a base e em torno da Pedra Grande do Itacolomy, que exibia verdadeiras cortinas de Líquens e Musgos, pendentes de suas árvores, bem como belas touceiras de Orquídeas, Bromeliáceas e outras epífitas e que hoje não mais existem. Com isto a camada de matéria orgânica do solo foi totalmente eliminada [3].

Há que se registrar a questão do reflorestamento, porque nele também as nossas espécies são destruídas e uma pequena percentagem é conservada, pois assim o permitem a Lei e o Código Florestal. No dizer do Prof. Badini: "O galã é o gênero *Eucalyptus*, com suas múltiplas espécies, pois é ele o senhor todo poderoso do nosso reflorestamento, feito, principalmente, pelas companhias de siderurgia, que visam tirar dos eucaliptos, e tiram mesmo, aquele lucro fabuloso, sem pensar, ou sem se incomodar, que estão modificando, profundamente, o nosso clima e que estão eliminando, para sempre, muitas das nossas espécies vegetais silvestres e que, também, estão destruindo a nossa fauna. Os eucaliptos, apesar de terem um grande número de adeptos, transformam as nossas matas e as nossas paisagens naturais em florestas australianas, secando e esgotando o solo em pequeno espaço de tempo, afugentando os animais nativos da região (seria o caso

de trazerem também para cá os cangurus ou outros animais australianos para viverem à sombra dos eucaliptos, completando o exótico aspecto fisionômico da região) e impedindo a vegetação herbácea e subarborescente silvestres de voltar ao que era antes de derrubada" [3]. Neste quadro, não só a fauna e a flora correm risco: a sobrevivência humana também está ameaçada.

Quando se fala em reflorestamento nas regiões ouropretanas, não se podem esquecer as palavras do saudoso Prof. Moacyr do Amaral Lisboa, um dos maiores defensores do equilíbrio ecológico das paragens da antiga Vila Rica, ao descrever a descoberta, no lugarejo denominado Demerara, município de Mariana, de mais uma espécie do gênero *Hortia*: "...Quando nos dispúnhamos a descrevê-la e divulgar, nos meios científicos, a existência de mais uma espécie do gênero *Hortia*, uma companhia siderúrgica, proprietária de grande parte das terras daquela região, hoje transformada em paisagem australiana, com extensas florestas de eucaliptos, mandou abater os cinco ou seis exemplares de nossa *Hortia* sp. nov., para cobrir o Demarara de Eucaliptos. Aproveitando a oportunidade, deixo registrado o meu protesto por esse vandalismo, esse criminoso atentado ao equilíbrio biológico da Natureza..." [4].

Ao se analisarem as queimadas, que tanto afetam a flora e a fauna de Minas Gerais, especificamente os rincões de Ouro Preto, eliminam-se as queimadas naturais, de origem diversa: - vulcanismo, descargas elétricas, combustão espontânea, atrito entre rochas por movimentos da crosta ou queda de

grandes matações em zonas escarpadas, atrito de madeira contra madeira. Ferri questiona: "Alguém já comprovou, fora de dúvida, o início de uma queimada, no Brasil, por quaisquer destas formas? Se algumas destas são menos prováveis que outras, torna-se um fator irrelevante, diante da resposta negativa a esta pergunta. E é esta a resposta que cabe, pois ninguém, até hoje, pode indicar uma testemunha fidedigna de uma queimada que não tivesse origem antrópica" [5].

No concernente às descargas elétricas, muito pouco provável que isto aconteça. Os raios precedem as chuvas torrenciais que apagarão o fogo assim que ele se iniciasse [6].

Considerando a topografia de Ouro Preto, é bom lembrar que os incêndios são mais nocivos em terrenos acidentados do que em terrenos planos [6].

A nocividade dos incêndios é julgada de forma diversa por todos que se interessam por este problema, complexo tanto no plano científico, como no plano econômico. Para a prática de queimadas devem-se analisar as condições climáticas, pedológicas e florísticas de cada região [6].

O fogo não constitui, em si mesmo, nem um bem, nem um mal. É, simplesmente, um instrumento à nossa disposição, para modificar os habitats, em função da utilização proposta. Como no caso dos outros meios de ação do homem, o seu uso pode ser bom ou mau. O seu abuso sempre pernicioso. E é, infelizmente, o que se pode deplorar numa vasta parte do mundo [6].

Da exposição precedente, conclui-se que o registro

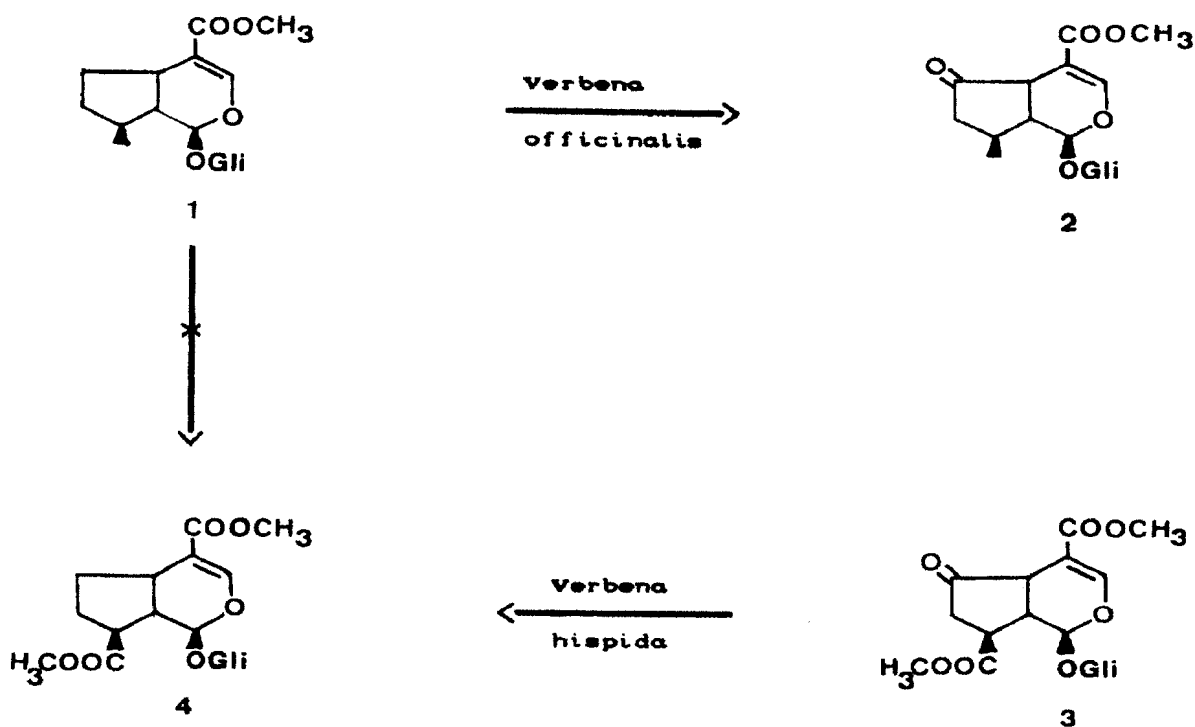
da composição química de plantas é um imperativo, evidenciando-se, assim, a importância de se continuar a fazer a Química de Produtos Naturais, um dos pilares para que se tenha uma perfeita compreensão da Ecologia como um todo.

Por que razão o estudo fitoquímico de espécies da família Malpighiaceae?

A literatura registra o isolamento de iridóides nas espécies *Stigmaphyllon sagittatum* Juss. e *S. convolvulifolium* (Cav.) Juss. [7, 8]. Das folhas de *S. sagittatum* Juss. foram isoladas as substâncias iridóidais: ácido geniposídico (84), galiosídeo (87), e monotropeína (88) (Tab. 7, pág. 57) e das raízes, além de (84 e (88), éster metílico de escandosídeo (85) e geniposídeo (86) (Tab. 7, pág. 57) [8]. Unicamente monotropeína (88) foi encontrada nas cascas das raízes de *S. convolvulifolium* (Cav.) Juss. [8]. Esta é amplamente distribuída na natureza, enquanto os demais iridanos: (84) - (87) só foram encontrados em espécies da família Rubiaceae [9 - 12].

Como Delaveau *et al.* [7, 8] argumentam, a co-ocorrência destes iridóides em *S. sagittatum* Juss. está em concordância com os caminhos biogénéticos descritos na literatura [13,14]. As experiências, com administração de precursores marcados mostraram caminhos biogénéticos alternativos para os iridóides oxigenados apenas no C-11 e os iridóides com função oxigenada em ambos os carbonos não lineares C-10 e C-11. Assim, em espécies de *Verbena*, observou-se eficiente

incorporação de deoxiloganina (1) em cornina (2) e éster dimetílico de forsitídeo (3) em griselinosídeo (4) [15]. Por esta razão, a presença destes iridóides nas folhas e raízes de *S. sagittatum* Juss., reveste-se de interesse quimiotaxonômico: é a primeira vez que tal composição química foi verificada em Malpighiaceae [7,8].



Dentre os numerosos estudos filogenéticos existentes, só Dahlgren propôs um sistema de classificação de Angiospermas, no qual a presença de iridóides é um critério taxonômico utilizado (fig. 1, pág 16). Este autor coloca as Malpighiáceas na Ordem Polygalales, em companhia de quatro outras famílias (Trigoniaceae, Vochysiaceae, Polygalaceae e Krameriaceae), onde a existência de iridóides, até o presente

momento, jamais foi assinalada [7, 8, 16, 17].

No sistema de classificação de Dahlgren (Fig. 1, pág. 16) observa-se que, realmente, a produção de iridóides é seletiva (por um grupo específico de plantas), restrita e avançada. Os sistematas consideram que são mais avançados, do ponto de vista evolutivo, os taxa incluídos nos círculos (Superordens) mais externos do esquema de classificação [17].

A distância de Polygalales das outras Ordens possuidoras de iridóides (Hamamelidales, Buxales, Fouquieriales, Ericales, Eucommiales, Sarraceniales, Cornales, Dipsacales, Loasales, Goodeniales, Oleales, Gentianales, Lamiales, Scrophulariales e Hippuridales) [18] fornece um resultado ainda mais surpreendente e que, seguramente, deverá ser levado em conta numa discussão crítica do lugar das Malpighiáceas num sistema de classificação taxonômica [7, 8]. Deve-se salientar que, em Malpighiaceae, tanto quanto em outras famílias das Ordens Buxales, Hamamelidales e Fouquieriales, que não diversificaram seus iridóides, ocorre, exclusivamente, o tipo estrutural considerado menos especializado [18].

A principal razão para a escolha de espécies da família Malpighiaceae de Ouro Preto foi, exatamente, esta: confirmar a existência de iridóides. O herbário José Badini, do Departamento de Ciências Biológicas do ICEB da UFOP, registra seis espécies do gênero *Stigmaphyllon*: *S. acuminatum* Juss., *S. fulgens* (Lamk.) Juss., *S. littorale* Juss., *S.*

puberulum Griseb., *S. tomentosum* Juss e *S. urunaefolium* Juss.

A decisão do estudo de uma espécie do gênero *Stigmaphyllon* ocorreu em meados do mês de outubro de 1986, lembrando-se que, em espécies deste gênero, Delaveau et al. [7, 8] isolaram iridóides. A espécie escolhida foi a *S. tomentosum* Juss. por ser mais facilmente encontrada. Uma triste surpresa: não foi possível a coleta do material botânico nesta data, pois, as temíveis queimadas, oriundas da insanidade do homem, destruíram toda a vegetação das áreas registradas no herbário José Badini de localização desta planta. Foi preciso esperar o final do mês de fevereiro de 1987, época de floração, permitindo, assim, o encontro e a identificação inequívoca de tão esperada espécie.

A busca deste material botânico foi um árduo trabalho, durante os meses de janeiro e fevereiro de 1987, sujeito a toda sorte de intempéries, subindo e descendo as montanhas de Ouro Preto, executado pelo autor e Jorge Luiz da Silva, Técnico do Herbário do Departamento de Ciências Biológicas do ICEB da UFOP.

O resultado do estudo fitoquímico completo dos extratos hexânico (caule, folhas e raízes) e etanólico (total das folhas e parcial do caule e das raízes) não revelou a presença de iridóides. Do extrato hexânico das folhas foram isoladas cinco substâncias triterpênicas: α -amirina (94), β -amirina (96), fridelina (100) (Tab. 10, pág. 60), fridelinol (111) e lupeol (112) (Tab. 13, pág. 64). Isolou-se também o

β -Sitosterol (72) (Tab. 4, pág. 53). Todos estes compostos estão de acordo com o perfil registrado para as Malpighiáceas, consentindo a classificação botânica da espécie *S. tomentosum* Juss.

O não isolamento de iridóides na espécie *S. tomentosum* Juss. não constitui um dado decisivo, pois Delaveau et al. encontraram, nas cascas das raízes de *S. convolvulifolium* (Cav.) Juss., apenas um único tipo de iridóide, a substância (88). Nenhum composto iridóidal foi encontrado nas folhas e cascas do caule de *S. splendens* (DC) Cuatr.

O objetivo do autor é o de continuar o estudo de outras espécies do gênero *Stigmaphyllon*, disponíveis em Ouro Preto, visando uma contribuição à polêmica da presença de iridóides em Malpighiáceas.

O estudo da espécie *Byrsonima variabilis* Juss foi conseqüência da limitação do tempo imposto pela coordenação do PICD/CAPES/UFOP para a exceção do mestrado. O autor, enquanto aguardava a época adequada para a coleta da espécie *S. tomentosum* Juss., desenvolveria, então, um trabalho paralelo.

Outros motivos foram a fácil disponibilidade (todo o material botânico foi coletado ainda em meados de outubro de 1986) e a diversidade de habitat. A espécie *B. variabilis* Juss. é encontrada em campos abertos (cobertos ou não por canga), campos rupestres [19] e na área de cerrado descrita por Zurlo [1].

Foram preparados apenas os extratos hexânico e etanólico das flores. A opção pelas flores deve-se ao fascínio causado pela nuance de suas cores e pela ausência de registro, no Chemical Abstracts, de estudo das mesmas. Outro dado foi o isolamento de isoquercitrina (79) (Tab. 6, pág. 56) das folhas de *B. verbascifolia* Rich ex Juss. por Delaveau *et al.* [20]. como também a quase ausência de informação sobre a presença de compostos fenólicos em Malpighiáceas.

Igualmente devem ser levados em consideração os recentes estudos sobre a Fisiologia, a Farmacodinâmica e os usos terapêuticos de flavanóides [21]. Propriedades antianginal, antiúlcera, antialérgica, anti-hepatóxica, antiinflamatória, antimicrobial, antitumoral, antiviral e outras têm sido comprovadas, experimentalmente [21 - 26].

Experimentos, em laboratório, demonstraram a atividade antiviral de flavanóides, entre eles, dois isolados de Malpighiáceas: quercetina (80) e leucocianidina (83) (Tab. 6, pág. 56). Os estudos foram realizados para observar a inatividade de HSV1 (Herpes Simples do tipo 1). Relativamente à correlação atividade-estrutura, dois requisitos se mostraram necessários: que o flavanóide seja uma aglicona (a rutina é inativa) e hidroxilado no carbono 3. A exemplo da rutina, a substância (79), ambos glicosídeos da quercetina (80) (Tab. 6, pág. 56), também deve ser inativa, o mesmo ocorrendo com o quempferol (81) (Tab. 6, pág. 56), pois não apresenta a hidroxilação no carbono 3 [26].

O estudo da espécie *B. variabilis* Juss. foi interrompido, quando tantas perguntas não foram respondidas, entre elas: o fascinante enigma da cromática das flores teria como responsável os flavonóides, tão somente, ou seria uma alteração do pH ou, ainda, reações secundárias (metilação/oxidação) ocorrendo no mesmo esqueleto?

Antes de ser um procedimento insólito, a justificativa está no fato de que a persistência ecoou mais alto, não permitindo ao autor o desvio do objetivo original: o estudo químico de *Stigmaphyllon tomentosum* Juss. Contribuiu, certamente, para o cumprimento desta meta o fato de o autor não ser neófito na pesquisa e não se deixar levar para os atraentes novos caminhos, ocorrência tão comum entre os nossos pesquisadores.

2 - CONSIDERAÇÕES BOTÂNICAS SOBRE A FAMÍLIA MALPIGHIACEAE.

A boa madeira não cresce com sossego, quanto mais forte o vento, mais fortes as árvores. G. Willand Marriot.

2.1 - Introdução

A família Malpighiaceae e, essencialmente, americana, concentrando-se nas regiões tropicais e subtropicais da América do Sul. Algumas espécies ocorrem na América do Norte, até o Texas e na América do Sul até a Argentina. Poucos gêneros são encontrados nas regiões tropicais e subtropicais do Velho Mundo. Na África, existem: *Acridocarpus*, encontrado também na Arábia, Socotra, Madagascar e Nova Caledônia; *Heteropteris*, com uma espécie remanescente na América; *Caucanthus*, existe também em Madagascar; *Tricomariopsis* e *Tristellateia*, Na Ásia tropical, encontram-se os gêneros; *Aspidopterys*, *Tristellateia* e *Hiptage*. O gênero *Flabellaria*, no Velho Mundo, é encontrado somente em Madagascar [27].

Das cerca de 1280 espécies, pertencentes aos 65 gêneros [27], perto de 300 espécies são encontradas no Brasil [28].

As categorias superiores da família Malpighiaceae são: a divisão, das Angiospermae; a classe, das Dicotyledoneae; a sub-classe, exceto Engler [29] que a classifica em Archichlamydeae, todos os outros taxonomistas classificam-na em Rosidae. No referente ao nível hierárquico Ordem, há divergência entre os taxonomistas : Dahlgren [16, 17] e Cronquist [30] colocam-na na Ordem Polygalales; Engler [29] a coloca na Ordem Rutales; Hutchinson [27] na Ordem Malpighiales e Takhtajam [31] na Ordem Geraniales.

Engler [29] subdivide a família em duas subfamílias: Hiraeeae (Pyramidatorae) e Malpighioideae (Planitorae). A subfamília Hiraeeae é subdividida em quatro Tribos: Hiraceae (17 gêneros), Rhynchophoreae (1 gênero), Banisterieae (15 gêneros) e Tricomarieae (5 gêneros). Por sua vez, a subfamília Malpighioideae é subdividida em duas Tribos: Galphimieae (12 gêneros) e Malpighieae (15 gêneros).

De acordo com Hutchinson [27], a família é subdividida em cinco Tribos: Malpighieae (19 gêneros) Tricomarieae (5 gêneros), Hiraeeae (20 gêneros) Banisterieae (15 gêneros) e Gaudichaudieae (5 gêneros).

2.2 - Descrição botânica da espécie *Byrsonima variabilis* Juss.

Arbustos de 0,50-1,00 m alt. a árvores de 2,00-3,50 m

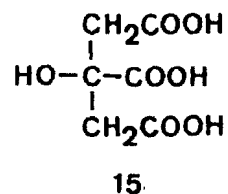
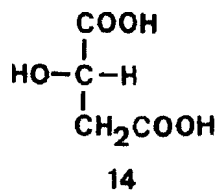
alt. Folhas elípticas, ovais, obovais a oval-lanceoladas. 5,00-11,50 cm compr., 2,00-5,00 cm larg., ápices agudos, obtusos a arredondados, bases agudas, obtusas a arredondadas, margens revolutas, faces adaxiais glabras a pouco pilosas, abaxiais densamente pilosas, pêlos castanhos a ferrugíneos; pecíolos 0,40-0,60 cm compr. Racemos 4,50-15,00 cm compr., 30-60 flores; brácteas lanceoladas, 5,00-7,50 mm compr.; bractéolas triangulares, 2,50-4,50 mm compr.. Sépalas pilosas em ambas as faces, glândulas alvas. Pétalas amarelas ou alvas e labelo amarelo. Estames 4,00-4,50 mm compr., glabros. Ovário 1,50-2,00 mm compr., glabro, estiletos 3,00-4,00 mm compr. Drupas globosas, ca. 6,00 mm diâm. [19].

2.3 - Descrição botânica da espécie *Stigmaphyllon tomentosum* Juss.

Lianas ou arbustos escandentes; folhas ovadas ou elípticas, com 10,00-15,00 cm de compr., 7,50-10,00 cm de largura, ápice levemente apiculado, margem inteira, glabras na superfície adaxial, albo-tomentosas na abaxial, pecioladas, de disposição oposta do ápice dos ramos e alterna na base; inflorescências umbeliformes, multifloras, terminais ou axilares; flores com pedúnculo albo-tomentoso, cálice 5-partido, lacíneos ovados, hirsutos, providos de um par de glândulas basais, pétalas orbiculares, ciliato-denticulatas, amarelas; estames 10, desiguais, 6 férteis, 4 estéreis, com os

filetes conatos na base; ovário 3-locular, lóculos uniovulados, estiletos glabros com o ápice provido de um apêndice foliáceo de forma orbicular, estigmas pequenos, discolores; frutos não vistos [32].

A repografia de um exemplar de *S. tomentosum* Juss. consta da fig. 2, pág. 21.

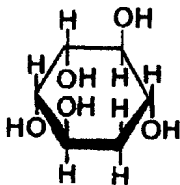


O gênero *Lophanthera*, 5 espécies [27], tem apenas uma espécie estudada: *L. lactescens* Ducke, cujo trabalho químico de isolamento, purificação e identificação dos constituintes químicos, isolados do extrato benzênico do caule e das sementes, foi realizado no laboratório de Química de Produtos Naturais do Departamento de Química do ICE da UFRRJ, trabalho de Tese de Mestrado de Heber dos Santos Abreu, sob a orientação do Professor Raimundo Braz Filho [48]. interessante observar que, Ribeiro e colaboradores [49], visando conseguir um substituto da quinina, de difícil obtenção no período da Segunda Guerra Mundial, isolaram, desta mesma espécie, um produto de natureza alcaloídica, denominado lofanterina, de estrutura não elucidada. Deve ser ressaltado que o trabalho de Abreu não confirma a existência deste alcalóide.

A espécie *L. lactescens* Ducke é endêmica da Amazônia brasileira, ocorrendo em terras não inundáveis da região do médio Tapajós, no Estado do Pará. É usada, pelos nativos desta região, como agente febrífugo sobre a malária, através de ingestão de casca e de folhas, sob a forma de infusão [48].

O gênero *Byrsonima* aproximadamente 190 espécies[27], tem

registrado na literatura cinco espécies estudadas: *B. crassifolia* H. B. K. [50-52], *B. intermedia* Ad Jussieu forma *latifolia* Grisebach [53-55], *B. sericea* D. C. [56], *B. spicata* Rich. [51], *B. verbascifolia* Rich. ex Juss. [20, 57]. Da casca da raiz de *B. verbascifolia* Rich. ex Juss., foram isoladas por Gottlieb *et al.* [57] triterpenos das séries oleano e ursano, incluindo a β -amirina (97%) [Tab.10, pág. 60, (96)] . Por outro lado, o principal constituinte triterpênico isolado das folhas por Delaveau *et al.* [20] foi a α -amirina [Tab. 10, pág. 60, (94)]. Estes pesquisadores isolaram, também das folhas, o quercitol (16) e o arabinosilquercitol, constituindo-se, assim, no primeiro registro deste na família Malpighiaceae.



16

A tabela 2, pág. 50, registra a composição química dos constituintes voláteis dos frutos de *B. crassifolia* H. B. K., conhecida, comumente, no Norte e Nordeste como "murici" [50]. Outro estudo, ainda envolvendo os frutos desta espécie, mostrou o alto valor nutritivo, assinalando, no tocante à composição centesimal, o teor de cálcio, ferro, fósforo e ácido ascórbico (5) [52].

Reações histoquímicas dos taninos foram realizadas em extratos da casca e do lenho de *B. intermedia* Ad Jussieu forma *Latifolia* Grisebach [54].

É importante relatar, devido ao fato de a esquistossomose ser, em todo o mundo, a mais temível moléstia causada por um parasita animal [58]. o estudo positivo da atividade moluscocida da casca do "murici-pitanga" *B. sericea* D. C. [59].

O extrato da casca de *B. crassifolia* H.B.K. é usado, desde o século XVI, pelos índios mexicanos para a expulsão da placenta, afetando, portanto, a fertilidade e para promover hemorragia em mulheres, Para os mesmos fins é utilizado o extrato da casca de *B. spicata* Rich pelos nativos peruanos [51].

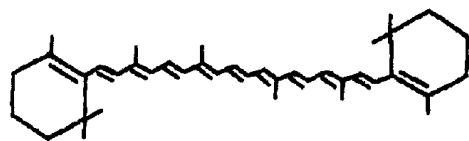
A tribo Hiraeeae (20 gêneros) [27] tem 4 gêneros Estudados: *Diplopterys*, *Hiptage*, *Mascagnia* e *Tetrapteryys*.

O gênero *Tetrapteryys*. aproximadamente. 150 espécies [27], tem apenas uma espécie relatada na literatura: *T. acutifolia* Cav., que apresenta propriedades inseticidas [60].

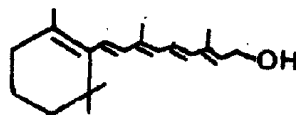
O gênero *Diplopterys*, 3 ou 4 espécies [27], apresenta uma única espécie estudada quimicamente: *D. cabrerana* (Cuatr.) Gates que contém alcalóides β -carbonílicos e N,N-dimetiltriptamina (38) (Tab. 1 pág. 46) [61].

O gênero *Hiptage*, aproximadamente, 25 espécies [27], possui uma só espécie com estudo fitoquímico: *H. madablota* Geartn., de cujas raízes foram isoladas as substâncias (103): 1, 3, 6, 7-Tetraidroxi-2-C- β -D-glucosilxantona (Tab. 11, pág. 62) [62] e (69): 1,2,4,6-

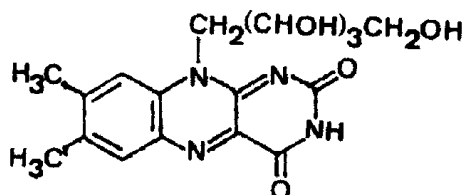
cálcio, ferro, chumbo e fósforo [33, 36, 47].



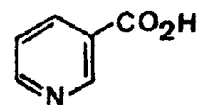
6



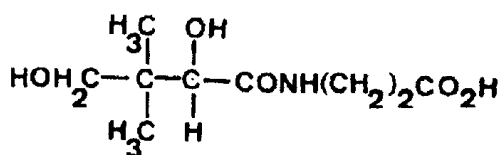
7



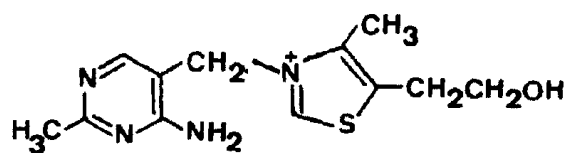
8



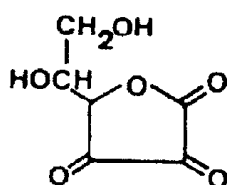
9



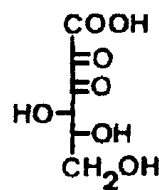
10



11



12



13

3 - CONSTITUENTES QUÍMICOS DA FAMÍLIA MALPIGHIACEAE

"Ela (a natureza) é de uma economia extraordinária; tudo o que ela poderá fazer de uma mesma maneira que lhe custará um pouco menos, quando este menos seria quase nada, esteja certo que ela só o fará desta maneira(...) A magnificência está na intenção e a economia na execução" Fontenelle.

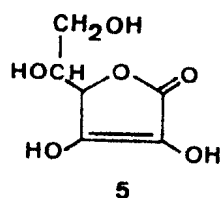
3.1 - Introdução

O levantamento bibliográfico, feito no Chemical Abstracts desde 1907 até meados de 1989, revela que ainda nenhum estudo químico foi realizado com os gêneros abarcados pelas tribos Tricomarieae (5 gêneros) e Gaudichaudieae (6 gêneros) [27].

Da tribo Malpighieae (19 gêneros) [27], apenas três foram, quimicamente, estudados: *Lonphanthera*, *Byrsonima* e *Malpighia*.

O gênero *malpighia*, assim denominado em homenagem ao botânico italiano Marcello Malpighi (1628-93) [33], aproximadamente, 30 espécies [27], recebeu especial atenção,

devido ao seu grande valor nutritivo [33-39]. Algumas espécies contêm vitamina C (5) em alta concentração, de vital importância na alimentação humana, sendo a *M. puniceifolia* L. a maior fonte natural conhecida desta substância. As espécies *M. glaba* L e *M. Souzae* Still são, a seguir, respectivamente, as de maior teor de ácido ascórbico (5), mais conhecido como vitamina C, do gênero *Malpighia* [40-42]. A deficiência, na dieta, de ácido ascórbico causa o escorbuto. Outras fontes naturais desta vitamina são as frutas cítricas, tomates e batatas [35].



A *M. puniceifolia* L. é um arbusto que atinge de 3,10 a 4,70 m de altura, produzindo frutos ricos em vitaminas C. Estes medem, normalmente, de 1,30 a 2,80 cm de diâmetro e pesam de 9,00 a 12,00 gramas. Quando maduros, adquirem uma cor alaranjada ou levemente avermelhada, dependendo do estado de maturidade, variedade, condições do solo e do tipo de fertilizante usado. Deve ser ressaltado que, aproximadamente, 80% do fruto são comestíveis [33].

De um modo geral, o arbusto adapta-se a qualquer tipo de solo, resistindo também à ação dos insetos. Em estado selvagem viceja melhor em solos drenados ou arenosos, onde são

abundantes as chuvas. O tamanho, o sabor e a quantidade da colheita dos frutos dependem destas condições [33].

Os frutos de *M. puniceifolia* L. têm sido explorados, industrialmente, em diversos países, inclusive no Brasil, sob a forma de suco concentrado ou de pó desidratado, utilizados no enriquecimento de sucos pobres em ácido ascórbico (5), tais como, os de maçã. É comum, também, o uso sob a forma de geléias e purês [33,43-45].

Asenjo assinala o uso da geléia com excelentes resultados, como única fonte de vitamina C (5), em casos de escorbuto [36].

Os frutos da espécie *H. puniceifolia* L. são conhecidos como "acerola" no norte de Puerto Rico, na Venezuela, Colômbia, no Equador e Peru, No Sul de Puerto Rico são chamados de "cereza". Neste país, ultimamente, vêm sendo denominados de "Puerto Rico Cherry". Na Venezuela são conhecidos como "semeruco". Nas Antilhas, onde se fala inglês, e no Sul dos Estados Unidos, recebem o nome de "West Indian Cherry" [33, 36].

Os frutos desta espécie são ricos, também, em pró-vitamina A, tendo sido determinado o teor de β -caroteno (6) [36], dos carotenóides, o mais eficiente como precursor da vitamina A (7) [46]. Contém, em pequenas quantidades, riboflavina (8), niacina (9) ácido pantotênico (10) e tiamina (11). Determinaram-se, ainda, os teores dos ácidos deidroascórbico (12); 2,3-dicetogulônico (13); levomálico (14) e cítrico (15); como também, dos açúcares: glicose, frutose e sacarose. Entre os minerais, verificou-se a presença de



Figura 2 - Reprografia de um exemplar de *stigmaphyllon tomentosum* Juss [32].

tetra-0-3-nitropropanoil)- β -D-glucopiranosídeo (Tab. 3, pág. 52) [63].

O gênero *Mascagnia*, aproximadamente, 45 espécies [27], caracterizado pela presença de espécies tóxicas a mamíferos. A *M. rígida* Griseb., conhecida como "tingui", é causadora de intoxicações em bovinos. No Nordeste do Brasil, provoca lesões histológicas no coração dos animais [64]. Junta-se a esta, a *M. pubiflora* (Juss.) Griseb., de nome popular "corona", é altamente tóxica, responsável por grandes prejuízos à pecuária do Estado de São Paulo, provocando, anualmente, um número relativamente elevado de intoxicações e morte de bovinos [65,66]. Vários trabalhos sobre esta planta foram publicados, relatando a sua toxicidade [67] e experiências de erradicação da mesma à base de herbicidas [68]. Trabalhos de laboratório com cobaias demonstraram a sua ação cardiotóxica [69]. Infelizmente, o isolamento e a identificação de seus constituintes químicos ainda não foram realizados, registrando-se apenas um estudo fitoquímico preliminar [70]. Também atribui-se à *M. chartacea* Loef. toxicidade a mamíferos [71]. Ensaio qualitativos e semi-quantitativos revelaram a presença de saponinas na espécie *M. sepium* (Juss.) Griseb. [72].

A tribo Banisterieae (15 gêneros) [27] é, sem dúvida, a de maior destaque dentro da família Malpighiaceae, merecendo especial atenção o gênero *Banisteriopsis*, que é estudado desde meados do século passado, tanto do ponto de vista botânico, como farmacológico [73-78]. A literatura assinala o estudo fitoquímico de 4 gêneros: *Banisteriopsis*, *Cabi*, *Heteropteris* e *Stigmaphyllon*.

O gênero *Stigmaphyllon*, aproximadamente, 100 espécies [27], desperta, nos dias de hoje, particular interesse: o isolamento de iridóides nas folhas de *sagittatum* Juss., sendo este o primeiro registro em Malpighiaceae [7], Foram isolados os compostos iridóidais: (84), (87) e (88), (Tab. 7, pág. 57). O estudo fitoquímico posterior da raiz desta mesma espécie revelou a presença das substâncias (85) e (86), além de (87) e (88), (Tab. 7, pág. 57). Apenas o composto (88) foi identificado nas cascas de *S. convolvulifolium* (Cav.) Juss.[8]. Esta ocorrência assume importância no sistema de Dahlgren (Fig. 1, pág. 16) para a classificação de Angiospermas, incluindo Malpighiaceae na Ordem Polygalales, muito distante das Ordens possuidoras de iridóides Hamamelidales, Buxales, Fouquieriales, Ericales, Eucommiales Sarraceniales, Cornales, Dipsacales, Loasales, Goodeniales, Oleales, Gentianales, Lamiales, Scrophulariales e Hippuridales) [7, 8, 16-18].

O Gênero *Heteropterys*, aproximadamente, 80 espécies, [27] tem uma única espécie estudada: *H. angustifolia* Gris., de cujas raízes foi isolada a substância (69) (Tab. 3, pág. 52) [79].

O gênero *Banisteropsis*, aproximadamente, 90 espécies [27], merece atenção especial pelo fato de algumas de suas espécies serem usadas em preparação de alta ação alucinogênica [73, 75. 76]. Pela decocção de ramos e folhas de *B. caapi*" (Spruce ex Grisebach) Morton e de folhas de espécie de

Psychotria é preparada uma das mais notáveis bebidas inebriantes e alucinogênicas, usada pelos índios da bacia amazônica Ocidental, denominada *ayahuasca* pelos peruanos, literalmente "vinho das almas" conhecida também no Brasil e na Colômbia por *caapi* ou *yagé* [75, 76].

O primeiro pesquisador a despertar o interesse por *B. caapi* (Spruce ex Grisebach) Morton foi Spruce (1817-1893), que viveu cinco anos na região do alto Rio Negro e do Amazonas. Ele enviou para a Inglaterra numerosos exemplares desta *Malpighiaceae*, que são mantidos no Museu do Jardim Botânico de Kew, perto de Londres. Em 1968, por sugestão de Schultes e Holmstedt, utilizando-se os novos métodos analíticos disponíveis, foi realizada, no Departamento de Toxicologia do Instituto Karolinska de Estocolmo, análise deste material coletado por Spruce. Esta análise revelou 0,40% de alcalóides, representados, exclusivamente, por harmina (27) (Tab. 1, pág. 45). River e Lindgren, trabalhando com material mais recente, encontraram o teor de 0,50% de alcalóides, encontrando além de harmina (27) : harmol (28), harmalina (31), tetraidroarmina (36) e 6-metoxitriptamina (41) (Tab. 1, págs. 45, 46). Tal fato sugere que, após 115 anos de conservação, estes últimos constituintes tenham se degradado, restando, no material original de Spruce apenas a harmina (27) [75, 76].

A busca de outros constituintes químicos em *B. caapi* (Spruce ex Grisebach) Morton e em outras espécies do mesmo gênero muito contribuíram para o desenvolvimento da Química

Analítica dos Produtos Naturais. Antes de 1960, os métodos convencionais de isolamento (cromatografia em coluna e de distribuição em contracorrente) e de determinação estrutural (degradação química) de alcalóides vegetais, não permitiam o isolamento de quantidades apreciáveis dos constituintes, ou de seus derivados, existentes em pequenas quantidades ou mesmo traços. Esta situação alterou-se com o advento de novos métodos analíticos de grande especificidade e sensibilidade, como a cromatografia gasosa acoplada a espectrografia de massa (GC-MS) [79, 78], utilizada, no presente trabalho de tese, na identificação de alguns compostos isolados de *Byrsonima variabilis* Rich.

Neste particular, é interessante citar a contribuição do aparelho AC-200 da Bruker RMN de ^1H (200,00 MHz) e ^{13}C (50,30 MHz) aos trabalhos desenvolvidos nas dependências do ICE da UFRRJ e de outras Instituições.

de Holmsdetd e Lindgren, em 1967, no estudo dos constituintes de plantas sul-americanas, contendo alcalóides indólicos, o primeiro exemplo de emprego de GC-MS na análise de plantas. Trabalhos anteriores tinham revelado que as folhas de *B. rusbyana* (NdZ.) Mort., também utilizadas no preparo da ayahuasca, continham quantidade apreciável de um alcalóide psicotomimético, a N,N-dimetiltriptamina (38). A GC-MS possibilitou também a detecção de outros constituintes em menor proporção: N_b-metiltetraidroarmano (35). N-metiltriptamina (39), 5-hidróxi-N,N-dimetiltriptamina (401 e

5-metóxi-N,N-dimetiltriptamina (42), (Tab. 1, pág. 46), [75, 78].

River e Ruf descreveram os efeitos que experimentaram, após a ingestão de 100,00 - 200,00 ml da *ayahuasca*. No início, sentiram peso nas costas e no pescoço, mal-estar gástrico e formigamentos. Depois, calor, náuseas, bocejos e salivação, precedendo visões, como se um véu azul escondesse tudo ao redor. Os objetos adquirem coloração vívida, há visões geométricas e pseudo-alucinações. As mãos, a face e o fogo como que perdem as suas características para se transformarem em animais fantásticos, serpentes e tigres. As visões vão e vêm, acompanhadas de audições harmônicas, risos incontidos e de comunicar problemas intelectuais, percebidos com grande lucidez. Tais alucinações vão diminuindo ao fim de quatro horas, mas a harmonia e a lucidez espiritual persistem até o dia seguinte, quando ainda continua o relacionamento irrefreável com os companheiros da noite anterior. Experimenta-se, no final, sensação agradável de fadiga, sem outros efeitos colaterais [75, 76].

Novas experiências com a bebida, três meses depois, demonstraram efeitos violentos: náuseas, dores musculares, movimentos convulsivos e fascinação pelo fogo, ao mesmo tempo que a fumaça se tornava intolerável. Estes fenômenos evoluíram para sensação de angústia, contrastando com aquelas sensações agradáveis, verificadas na primeira vez. Agora, as visões eram terrificantes e as alucinações auditivas aumentavam a angústia. Estes efeitos, durante duas horas, pareciam intermináveis, deixando uma sensação de fadiga, de frustração e o medo de que pudessem voltar [75, 76].

Os nativos bebem a *ayahuasca* em grupos, ao anoitecer, cerca

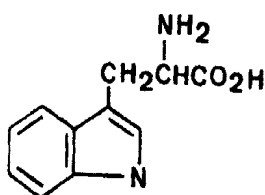
de 100,00 ml, de hora em hora, até a madrugada. No dia seguinte voltam, como de costume, ao trabalho. River e Lindgren calculam que um índio, ao beber dois copos de *ayahuasca*, absorve cerca de 30,00 mg de harmina (27) e 25,00 mg de N,N-dimetiltriptamina (38) [75, 76].

Do gênero *cabi* aparece registrado o estudo fitoquímico de *C. paraensis* Ducke [80].

3.2 - Comentários sobre os constituintes químicos, classificados por grupos de substâncias

3.2.1 - Alcalóides (Tab. 1, pág. 45)

Os alcalóides, especialmente, os encontrados em Malpighiaceae, têm como base o sistema tetraidro- β -carbolínico, constituídos por um núcleo indólico em fusão com um núcleo piridínico, ocorrendo em plantas de outras famílias, aparentemente, não relacionadas entre si, indicando a participação de triptofano (17) como precursor comum [81]. Inicialmente, estes alcalóides foram encontrados em *Paganum harmala* L. (Zygophyllaceae), mas os registros atuais revelam a presença, com mais freqüência, em Malpighiaceae, nos gêneros *Banisteriopsis* e *Cabi*[80].



É surpreendente, o isolamento recente (1982) de dois alcalóides policetídeos, estruturalmente, diferentes daqueles β -carbolinos, oferecendo perspectiva para a descoberta de novos esqueletos alcaloídicos nos gêneros *Banisteriopsis* e afins. As referidas bases pirrolidínicas, isoladas das folhas de *Banisteriopsis caapi* (Spruce ex Griseb.) Morton são shihunina (46) e diidroshihunina (45). A *shihunina* (46) é relatada pela primeira vez em Malpighiaceae, encontrada, previamente, em *Deudrobium lohohense* Tang. e Wang e *D. pierardii* Roseb., família Orchidaceae [82-85]. Já a diidroshihunina (45) é inédita, tendo a configuração S (+) [86].

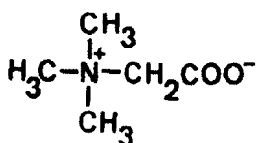
Seis novos alcalóides, carbonílicos foram isolados de *S. caapi* (Spruce ex Griseb.) Morton: (23) (1-Acetil-7-metóxi- β -carbolina), (25) (1-carbamoil-7-metóxi- β -carbolina) (34) (7-metóxi-1,2,3,4-tetraidro-1-oxo- β -carbolina) [87], (26) (7-metóxi- β -carbolina-1-carboxilato de metila). (29) (7-metóxi-3,4-diidro- β -carbolina) e (32) [87, 88].

Das folhas de *B. argentea* Spring ex Juss. foi isolado um alcalóide carbolino inédito: a substância (37) (d-5-metóxitetraidroarmano). O composto (35) (d-N_p-metiltetraidroarmano) foi encontrado pela primeira vez em Malpighiaceae [89].

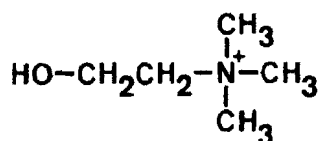
Entre os alcalóides indólicos simples, destacam-se os derivados da triptamina, ocorrendo, freqüentemente, na natureza a N,N-dimetiltriptamina(38), conhecida como nigerina. As propriedades químicas e farmacológicas desta substância,

detectada, primeiramente, em Leguminosae [90], encontram-se bem documentadas.

Dois compostos nitrogenados, não alcaloídicos, foram encontrados nas folhas de *B. argentea* Spruce ex Juss., betaína (18) e colina (19) [89].



18



19

3.2.2 - Constituintes voláteis (Tab. 2, pág. 50)

Dezessete componentes químicos voláteis foram identificadas nos frutos de *Byrsonima crassifolia* Juss., utilizando-se a cromatografia gasosa acoplada a espectrografia de massa (GC-MS) [50].

3.2.3 - Endecafilina (Tab. 3, pág. 52)

Do extrato acetônico das raízes de *Hiptage madablota* Gearth., foi isolada uma substância denominada *hiptagina*. $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_{18}\text{N}_4$, posteriormente, identificada como endecafilina X, corrigindo a estrutura proposta por Gorter [63]. As

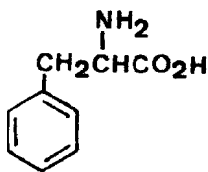
endecafilinas caracterizam-se como poliésteres de glicose e de ácido 3-nitropropanóico, tendo sido isoladas, anteriormente, de um extrato tóxico de *Indigofera endecaphylla* Jacq. (Leguminosae) [63]. A endecafilina X também foi isolada de *Heteropteris angustifolia* Gris [79].

3,2.4 - Esteróides (Tab. 4, pág. 53)

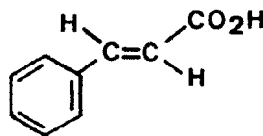
O primeiro composto esteróidal isolado de Malpighiaceae foi o (72), β -sitosterol (1975), substância amplamente distribuída no reino vegetal [57]. Até o ano de 1980, foram realizados apenas testes específicos para a avaliação da presença de esteróides [20, 70]. Em 1985, Abreu isolou, do extrato benzênico do caule de *Lophantnera lactescens* Ducke, quatro substâncias esteróidais: (70), (71), (73) e (74) [48].

3.2.5 - Fenilpropanóides (Tab. 5, pág. 55)

Estas substâncias derivam, biossinteticamente, da fenilalanina (20) e possuem anel aromático, ligado a uma cadeia lateral de três átomos de carbono. Desta classe de substâncias, as relacionadas ao ácido cinâmico (21), exceto os ácidos hidroxicinâmicos, de rara ocorrência, existem em, praticamente, todas as plantas superiores. Bate-Smith relata a freqüência de ocorrência, nas folhas de angiospermas, dos ácidos p-cumárico, caféico, ferúlico e sinápico de 49%, 63%, 48% e 32%, respectivamente, assinalando a sua presença em Malpighiaceae [91,92].



20



21

3.2.6 - Flavonóides (Tab. 6, pág. 56)

Estes compostos, formados de dois núcleos fenólicos, ligados por uma unidade de três átomos de carbono (C₆-C₃-C₆), ocorrem nas plantas superiores, com relativa freqüência, principalmente, sob a forma de glicosídeos. Foram registrados até o momento, apenas cinco estruturas flavanoídicas em Malpighiaceae: (79)- (83) [20, 36, 92].

A antocianina malvina, 3,5-diglicosídeo, cuja estrutura foi comprovada por síntese, foi isolada sob a forma de cloreto do fruto de *Malpighia puniceifolia* L., sendo a responsável pela sua coloração vermelha [36, 93].

3.2.7 - Hidrocarbonetos

Das folhas de *Byrsonima verbascifolia* Rich, Ex Juss., Delaveau et al. isolaram icosano e henicoso [20].

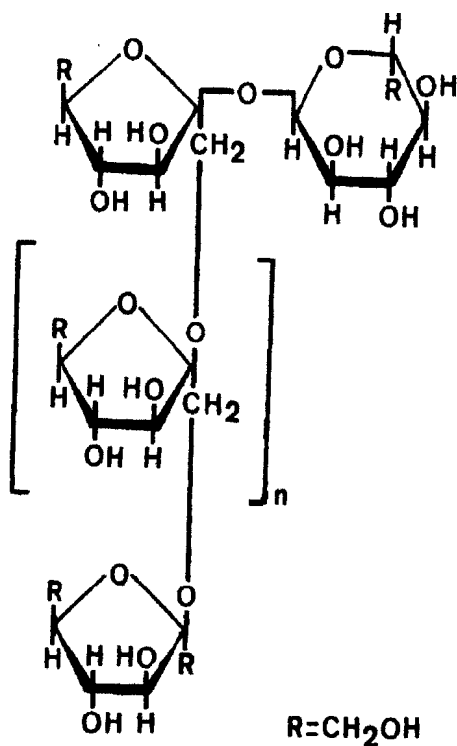
3.2,8 - Iridóides (Tab. 7, pág. 57]

Como ressaltado neste e no capítulo de introdução, a

presença de iridóides em Malpighiaceae reveste-se de interesse quimiotaxonômico. Os cinco iridóides isolados de Malpighiaceae foram encontrados em outras famílias [9-12].

3.2.9 - Polissacarídeos

A inulina, um carboidrato polifrutosânico, onde n =aproximadamente 35 [46], foi isolada de *Heteropteris Syringaefolia* Griseb, por Lutz, que, entre 18 plantas da família Malpighiaceae, encontrou polissacarídeos tipo inulina(22) nas espécies *Malpighia neumannia* Juss. e *H. madablota* Geartn [94].



3.2.10 - Saponinas

Os glicosídeos que se dissolvem em água e formam espuma sob agitação, diminuindo a tensão superficial, são conhecidos como saponinas. Por hidrólise das saponinas, obtêm-se carboidratos e uma aglicona esteróidal ou triterpênica, genericamente chamada sapogenina [95]. Várias saponinas possuem ação hemolítica muito nítida e, conseqüentemente, são venenosas, quando injetadas intravenosamente. Por via oral não constituem perigo, mas algumas provocam irritação das mucosas. Para peixes e outros animais de sangue frio, as saponinas são muito venenosas [72].

Segundo Altman, as Malpighiáceas brasileiras contêm saponinas e sapogeninas esteroidais, Entretanto, nenhuma publicação registra o isolamento de saponinas, sendo conhecido apenas o teor de sapogeninas esteroidais nas seguintes espécies: *Stigmaphyllon fulgens* (Lamk.) Juss., *Mascagnia sepium* (Juss.) Griseb., *Banisteriopsis caapi* (Spruce ex Griseb.) Morton [20, 72, 96].

A pesquisa de saponinas em plantas foi estimulada pela possibilidade de transformar sapogeninas esteroidais de origem vegetal em hormônios sexuais e corticais, substâncias importantíssimas para a vida humana [95]. Assim, é o caso de sapogeninas extraídas dos carás (*Dioscorea* spp) ou do sisal (*Agave* spp), usadas como matéria-prima para a síntese de hormônios e anticoncepcionais [97]. Há também o interesse econômico adicional por causa de seu sabor doce e pelo fato de serem, ocasionalmente, tóxicas ao gado [72].

3.2.11 - Seconortriterpenóide (tab. 8, pág. 58)

Exemplar único em Malpighiaceae, inédito no reino vegetal, foi isolado por Abreu do extrato benzênico do caule de *Lophanthera lactescens* Ducke [48].

3.2.12 - Taninos (Tab. 9, pág. 59)

Tradicionalmente classificados em taninos hidrolisáveis e condensados, são compostos polifenólicos, amplamente distribuídos na natureza. Fazem parte do nosso dia dia, através da alimentação, bebidas e receitas medicamentosas. Estes polímeros possuem propriedades adstringente, hemostática e antidiarréica. Alguns taninos são reportados como carcinogênicos hepatotóxicos, além da citação da atividade antitumoral de certas plantas contendo taninos [98].

Os taninos são importantes como mediadores na interação planta-animal, atuando como agentes de defesa em plantas primitivas [99, 100].

Estudos diversos mostraram a presença de taninos em Malpighiaceae [20, 54, 70]; entretanto nenhum caso de isolamento é registrado. Silva, por intermédio da cromatografia em camada delgada, analisou as substâncias tânicas presentes na raiz de *Byrsonima intermedia* Ad. Jussieu forma *latifolia* Griseb. [54]. Estes estudos revelaram a presença de uma mistura de produtos hidrolisáveis e condensados. No hidrolisado foi encontrado ácido gálico (90) em proporções relativamente elevadas. No microssublimado,

encontraram-se catecol (91) e pirogalol (92) [54].

3.2.13- Triterpenos (Tab. 10, pág. 60)

São conhecidas dez substâncias triterpenoídicas em Malpighiácea: (93)-(102), todas isoladas, anteriormente, de outras famílias.

3.2.14- Xantonas (Tab. 11, pág. 62)

Das raízes de *Hiptage madablota* Gearth. foi isolada a xantona glicosídica, mangiferina (103), conhecida, há muito, como constituinte de *Mangifera indica* L., família Anacardiaceae. Somente em 1968, a estrutura deste glicosídeo foi elucidada, incluindo-a na classe de compostos C-glicosídicos [62]. Trata-se da única xantona conhecida em Malpighiaceae.

3.2.15 - Constituintes químicos isolados de *Byrsonima variabilis* Juss. (Tab. 12, pág. 63)

Do extrato etanólico (eluato acetato de etila) das flores foram isoladas as substâncias: galato de etila (104), eriodictiol (105), luteolina (106) e quercimeritrina (7-O- β -D-glicopiranosilquercetina) (110).

Este trabalho descreve o primeiro relato das substâncias [105), (106) e (110) na família Malpighiaceae.

3.2.16 - Constituintes químicos isolados de *Stigmaphyllon tomentosum* Juss (Tab.13, pág 64)

Do extrato hexânico das folhas foram isoladas as substâncias: estigmasterol (71), β -sitosterol (72), α -amirina(94), β -amirina (96), fridolina (100), fridelinol (111) e lupeol (112).

A substância 3, 7-di-O- α -L-ramnopiranosil-4', 5-diidroxiflavonol (117) foi isolado do extrato etanólico (partição acetato de etila).

Este trabalho descreve o primeiro relato das substâncias (111), (112) e (117) na família Malpighiaceae.

3.3 - Conclusão

Do exposto, conclui-se que a família Malpighiaceae é, ainda, merecedora de especial atenção, sob o aspecto químico, econômico ou farmacológico. A investigação fitoquímica, utilizando-se as mais recentes técnicas de isolamento, purificação e identificação, possibilitará, certamente, o surgimento de novas substâncias, podendo servir como modelo para a síntese de outros compostos (Síntese Orgânica), contribuindo para desvendar o enigmático caminho de convivência evolutiva dos organismos vivos (Evolução Química), para estabelecer o grau de parentesco dos indivíduos desta família entre si e com as demais (Sistemática Química), para compreender os fenômenos naturais que controlam, quimicamente, o ecossistema (Ecologia Química).

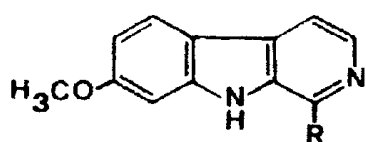
Sob o ângulo econômico, nunca é demais lembrar que o Brasil

é possuidor de um dos maiores rebanhos do mundo e que, diariamente, milhares de reses, são vitimadas pela ingestão de plantas tóxicas. Como foi visto, algumas espécies da família Malpighiaceae são bastante tóxicas e uma investigação fitoquímica detalhada deve ser acionada o mais rápido possível. Neste particular, vale a pena relembrar as palavras tão atuais do Prof. Emérito Osvaldo de Almeida Costa: "O estudo de plantas tóxicas para o gado é um dos muitos problemas que ainda estão a exigir a atenção de nossos pesquisadores, não só pelo seu aspecto puramente científico, mas, sobretudo, pelo interesse econômico que o envolve" [101].

A pesquisa farmacológica assume, nos dias de hoje, tanto para as plantas classificadas na família Malpighiaceae, como outras, particular interesse social. Este estudo envolve a busca de novo arsenal químico-terapêutico para aliviar e combater os sofrimentos humanos, quer do ponto de vista físico, quer do ponto de vista psicossomático.

Sendo a família Malpighiaceae portadora de espécies de comprovado efeito alucinogênico e tóxico, um estudo farmacológico detalhado está a reclamar urgência, visto que uma parcela de nossa sociedade, cada vez mais, busca, em decorrência da inoperância de nossos sistemas de saúde pública e afins, uma saída para os seus problemas, no mundo incerto das drogas. O conhecimento dos mecanismos de ação e de eliminação destas é de vital importância, possibilitando-se, assim, evitar, por uma ou várias gerações, os efeitos de uma mutação gênica indesejada.

Tabela 1 - Alcalóides



23: R = COMe

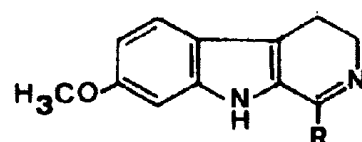
24: R = COOH

25: R = CONH₂

26: R = COOMe

27: R = Me

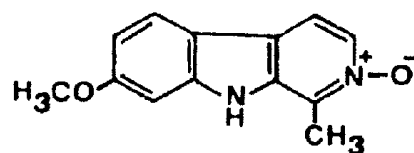
28: R = OH



29: R = COOH

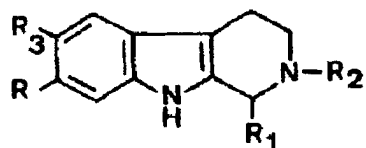
30: R = COOMe

31: R = Me



32

Tabela 1 (Continuação)



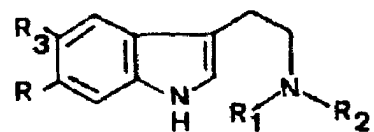
33: R = OMe, R₁ = COOH, R₂ = R₃ = H

34: R = OMe, R₁ = O, R₂ = R₃ = H

35: R = R₁ = R₃ = H, R₂ = Me

36: R = OMe, R₁ = Me, R₂ = R₃ = H

37: R = R₁ = R₂ = H, R₃ = OMe



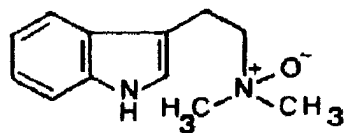
38: R₂ = H, R = R₁ = Me

39: R = R₁ = R₃ = H, R₂ = Me

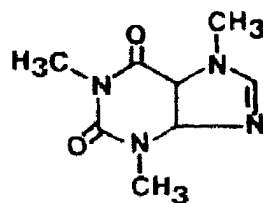
40: R = H, R₁ = R₂ = Me, R₃ = OH

41: R = OMe, R₁ = R₂ = R₃ = H

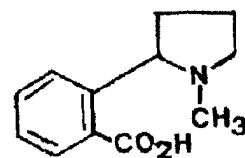
42: R = H, R₁ = R₂ = CH₃, R₃ = OMe



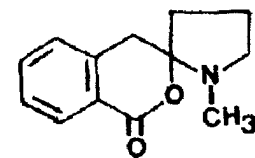
43



44



45



46

Tabela 1 - (Continuação)

| Substância | Estrutura | Espécie | Parte Estudada | Referências |
|-----------------------------------|-----------|---------|----------------|-------------------------|
| Acetilnorarmina | 23 | Baca | CL, FH | 87 |
| Ácido hármico | 24 | Baca | CL, FH | 87, 88 |
| Amida do ácido hármico | 25 | Baca | CL, FH | 87 |
| Éster metílico do ác. hármico | 26 | Baca | CL, FH | 87, 88 |
| Harmina | 27 | Baar | FH | 89 |
| | | Baca | CL, FH, RZ | 75 |
| | | Bain | CL, FH | 73, 76, 102-106 |
| | | Baru | FH | 76 |
| | | Capa | FH | 73, 80 |
| Harmol | 28 | Bain | CL | 75, 106 |
| Ácido harmalinico | 29 | Baca | CL, FH | 87, 88 |
| Éster metílico do ác. harmalinico | 30 | Baca | CL, FH | 87, 88 |
| Harmalina | 31 | Baar | FH | 73, 75, 76, 87, 88, 104 |
| | | Bain | CL | 76, 106 |
| | | Baru | FH | 76 |

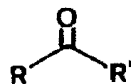
Tabela 1 (Continuação)

| Substância | Estrutura | Espécie | Parte Estudada | Referências |
|---------------------------------------|-----------|---------|----------------|---------------------|
| N _D - Óxido de harmina | 32 | Baca | CL, FH | 87, 88 |
| Ácido tetraidroarminico | 33 | Baca | CL, FH | 87, 88 |
| Cetotetraidronorarmina | 34 | Baca | CL, FH | 87 |
| N _D - Metiltetraidroarmano | 35 | Baar | FH | 89 |
| | | Baru | CL, FH | 78 |
| Tetraidroarmina | 36 | Baar | FH | 89 |
| | | Baca | CL, FH | 73, 75, 87, 88, 104 |
| | | Bain | CL | 105, 106 |
| 5-Metóxi tetraidroarmano | 37 | Baar | FH | 89 |
| N,N-Dimetiltriptamina | 38 | Baar | FH | 89 |
| | | Baca | RZ | 76 |
| | | Bain | CL | 76 |
| | | Baru | CL, FH | 75, 76, 78, 103 |
| N-Metiltriptamina | 39 | Baru | FH | 78 |
| 5-Hidróxi-N,N-dimetiltriptamina | 40 | Baru | FH | 78 |

Tabela 1 - (Continuação)

| Substância | Estrutura | Espécie | Parte Estudada | Referências |
|---|-----------|---------|----------------|-------------|
| 6-Metóxi triptamina | 41 | Baca | FH | 75 |
| 5-Metóxi -N,N-dimetil triptamina | 42 | Baru | FH, CL | 78 |
| N _D -Óxido de N,N-dimetil triptamina | 43 | Baar | FH | 89 |
| Cafeína | 44 | Bain | CL | 107 |
| Diidroshihunina | 45 | Baca | FH | 88 |
| Shihunina | 46 | Baca | FH | 88 |

Tabela 2 - Constituintes químicos voláteis dos frutos de *Myrcosima crassifolia* Juss. [50]



47: R = Me, R' = OEt

48: R = Me, R' = Et

49: R = n-Pr, R' = OEt

50: R = n-Pr, R' = Ol-Am

51: R =  ϕ , R' = OEt

52: R = $(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$, R' = OEt

53: R = $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, R' = Me

54: R =  CH_3 , R' = Me


55: R = $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, R' = H

56: R = $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, R' = n-Bu

57: R = $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, R' = OEt

58: R = $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, R' = $\text{OC}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$

59: R = $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, R' = OMe

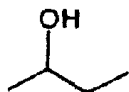
60: R = $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, R' =  CH_3

61: R = $(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$, R' = OEt

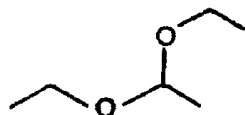
62: R = $(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$, R' = OMe

63: R = $(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$, R' = OEt

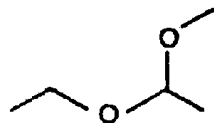
Tabela 2 (Continuação)



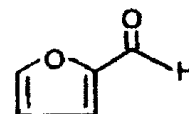
64



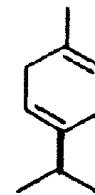
65



66



67



68

47: Acetato de etila

48: 2-Butanona

49: Butirato de etila

50: Butirato de isoamila

51: Cinamato de etila

52: Dodecanoato de etila

53: 2-Heptanona

54: 3-Hepten-2-ona

55: Hexanal

56: Hexanoato de butila

57: Hexanoato de etila

58: Hexanoato de hexila

59: Hexanoato de metila

60: 2-Nonen-4-ona

61: Octanoato de etila

62: Octanoato de metila

63: Tetradecanoato de etila

64: 2-Butanol

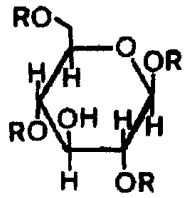
65: 1,1-Dietóxietano

66: 1-Etóxi-1-metóxietano

67: Furfural

68: γ -Terpineno

Tabela 3 - Endecafilina



| Substância | Estrutura | Espécie | Parte Estudada | Referências |
|--------------|-----------|---------|----------------|-------------|
| Endecafila X | 69 | Hean | RZ | 79 |
| | | Hima | RZ | 63 |

Tabela 4 - Esteróides

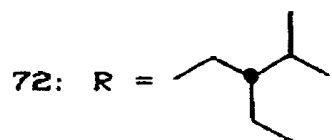
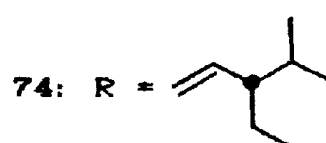
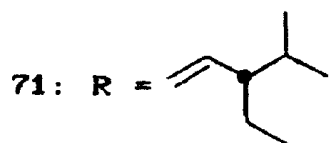
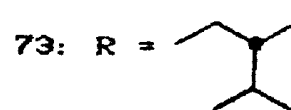
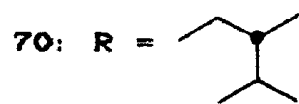
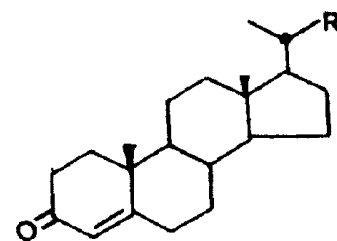
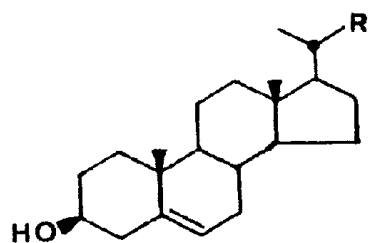
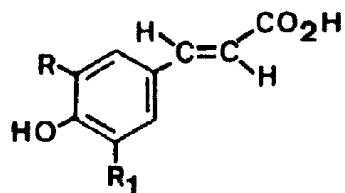


Tabela 4 - (Continuação)

| Substância | Estrutura | Espécie | Parte Estudada | Referências |
|----------------------------|-----------|---------|----------------|-------------|
| 24-Metilcolest-5-en-3-ol | 70 | Lola | CL | 48 |
| Estigmasterol | 71 | Lola | CL | 48 |
| β -Sitosterol | 72 | Byve | CS | 57 |
| 24-Metilcolest-4-en-3-ona | 73 | Lola | CL | 48 |
| Estigmasta-4,22-dien-3-ona | 74 | Lola | CL | 48 |

Tabela 5 - Fenilpropanóides



75: R = OH, R₁ = H

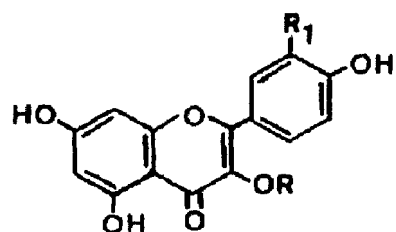
76: R = R₁ = H

77: R = OMe, R₁ = H

78: R = R₁ = OM

| Substância | Estrutura | Espécie | Parte Estudada | Referência |
|------------------|-----------|---------|----------------|------------|
| Ácido caféico | 75 | Heum | FH | 92 |
| Ácido p-cumárico | 76 | Maco | FH | 92 |
| Ácido ferúlico | 77 | Maco | FH | 92 |
| Ácido sinápico | 78 | Maco | FH | 92 |

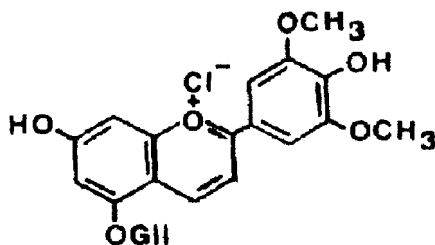
Tabela 8 - Flavonóides



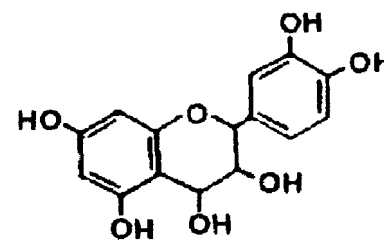
79: R = Glc, R₁ = OH

80: R = H, R₁ = OH

81: R = R₁ = H



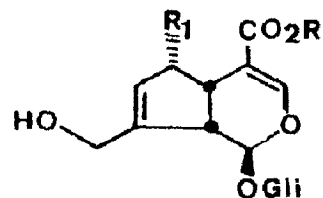
82



83

| Substância | Estrutura | Espécie | Parte Estudada | Referências |
|--------------------|-----------|---------|----------------|-------------|
| Isoquercitrina | 79 | Byve | FH | 20 |
| Quercetina | 80 | Heum | FH | 92 |
| Quempferol | 81 | Heum | FH | 92 |
| | | Trau | FH | 92 |
| Cloreto de malvina | 82 | Mapu | FR | 36 |
| Leucocianidina | 83 | Heum | FH | 92 |

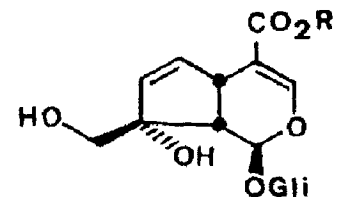
Tabela 7 - Iridóides



84: R = R₁ = H

85: R = Me, R₁ = OH

86: R = Me, R₁ = H

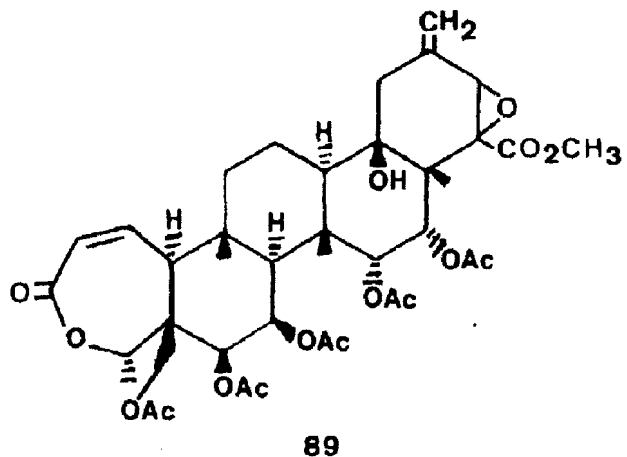


87: R = Me

88: R = H

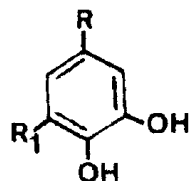
| Substância | Estrutura | Espécie | Parte Estudada | Referências |
|--------------------------------|-----------|---------|----------------|-------------|
| Ácido geniposídico | 84 | Stsa | FH | 7 |
| Éster metílico de escandosídeo | 85 | Stsa | RZ | 8 |
| Geniposídeo | 86 | Stsa | RZ | 8 |
| Galiosídeo | 87 | Stsa | FH, RZ | 7,8 |
| Monotropina | 88 | Stsa | FH, RZ | 7,8 |
| | | Stco | RZ | 8 |

Tabela 8 - Seconortriterpenóide



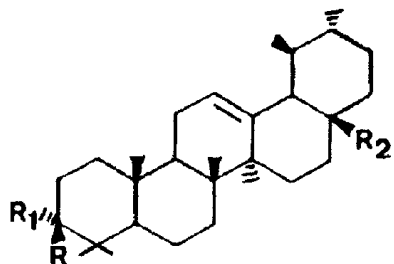
| Substância | Estrutura | Espécie | Parte | Referência |
|--|-----------|---------|----------|------------|
| | | | Estudada | |
| 3,4-Seco(3 → 4-lactona)-27,30-dinortriterpenóide | 89 | Loia | CL | 48 |

Tabela 9 - Taninos

90: R = COOH, R₁ = OH91: R = R₁ = H92: R = H, R₁ = OH

| Substância | Estrutura | Espécie | Parte Estudada | Referências |
|--------------|-----------|---------|----------------|-------------|
| Ácido gálico | 90 | Byin | RZ | 55 |
| Catecol | 91 | Byin | RZ | 55 |
| Pirogalol | 92 | Byin | RZ | 55 |

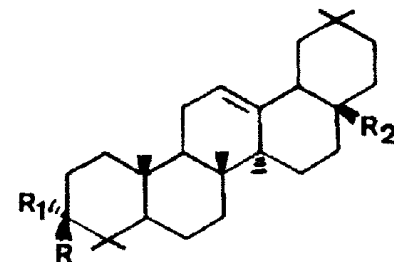
Tabela 10 - Triterpenóides



93: R = OH, R₁ = H, R₂ = COOH

94: R = OH, R₁ = H, R₂ = Me

95: R, R₁ = O, R₂ = Me

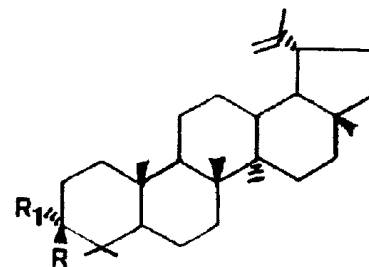
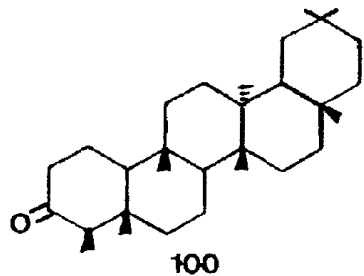


96: R = OH, R₁ = H, R₂ = Me

97: R, R₁ = O, R₂ = Me

98: R = OAc, R₁ = H, R₂ = COOH

99: R = OH, R₁ = H, R₂ = COOH



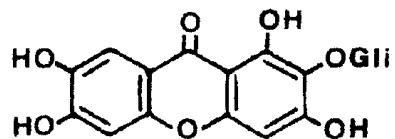
101: R = OAc, R₁ = H

102: R, R₁ = O, Δ^1

Tabela 10 - (Continuação)

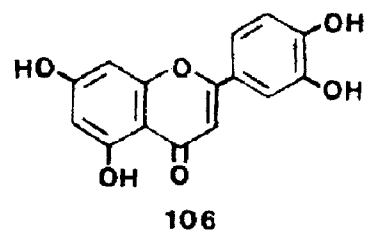
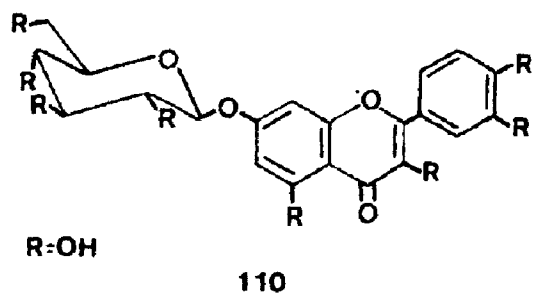
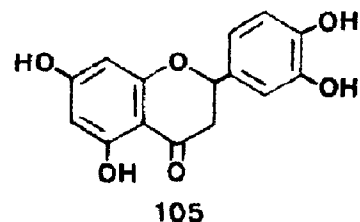
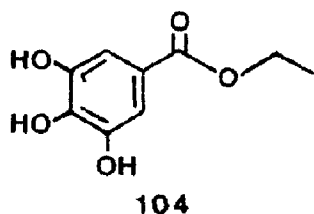
| Substância | Estrutura | Espécie | Parte Estudada | Referências |
|----------------------------|-----------|---------|----------------|-------------|
| Ácido ursólico | 93 | Byve | FH | 20 |
| α -Amirina | 94 | Byve | FH | 20 |
| α -Amirona | 95 | Lola | CL | 48 |
| β -Amirina | 96 | Bycr | CS | 51 |
| | | Byse | CS | 58 |
| | | Bysp | CS | 51 |
| | | Byve | RZ | 57 |
| β -Amirona | 97 | Lola | CL | 48 |
| | | Byve | RZ | 57 |
| Ácido-3-O-acetiloleanólico | 98 | Byve | RZ | 57 |
| Ácido oleanólico | 99 | Byve | FH | 20 |
| Fridelina | 100 | Byve | RZ | 57 |
| 3-O-acetilupeol | 101 | Byve | RZ | 57 |
| Glochidona | 102 | Byve | RZ | 57 |

Tabela 11 - Xantona



| Substância | Estrutura | Espécie | Parte Estudada | Referências |
|-------------|-----------|---------|----------------|-------------|
| Mangiferina | 103 | Hima | RZ | 62 |

Tabela 12 - Constituintes químicos isolados do extrato etanólico (eluato acetato de etila) das flores de *Myrsine variabilis* Juss.



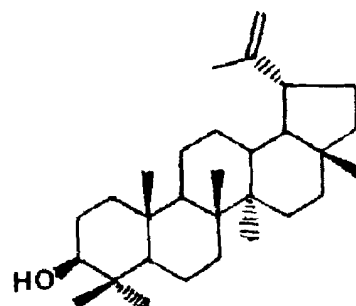
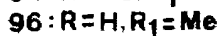
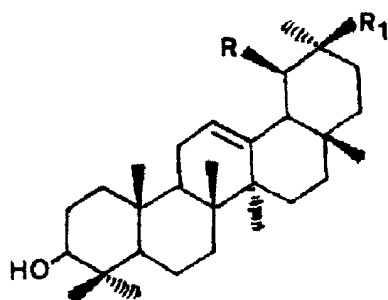
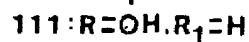
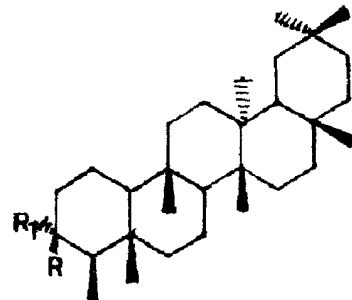
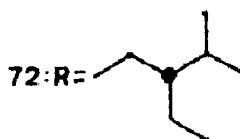
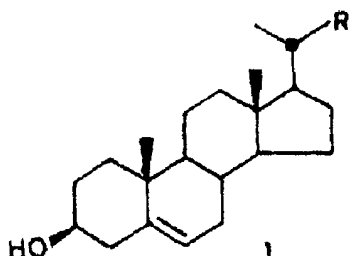
104: Galato de etila

105: Eriodictiol

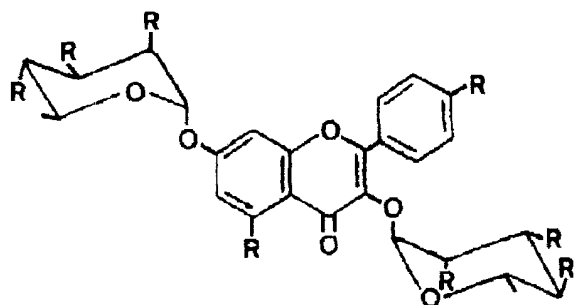
106: Luteolina

110: Quercimeritina (7-O- β -D-glicopiranosilquercetina)

Tabela 13 - Constituintes químicos isolados do extrato hexânico e do extrato etanólico (partição acetato de etila) das folhas de *Stigmaphyllon tomentosum* Juss.



112



R = OH

117

71: Stigmasterol

72: β -Sitosterol

94: α -Amirina

96: β -Amirina

100: Fridelina

111: Fridelinol

112: Lupeol

117: 3,7-Di-O- α -L-ranopiranosil-4',5-diidroxi flavonol

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

"Pensar é o trabalho mais pesado que há, e talvez seja a razão para tão poucos se dedicarem a isso" Henry Ford

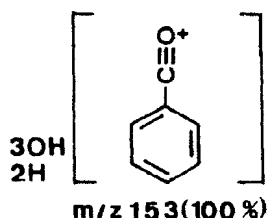
4.1 - Determinação estrutural dos constituintes químicos isolados do extrato etanólico (BVFE) das flores de *Byrsonima variabilis* Juss.

4.1.1 - Determinação estrutural de BVFE-21

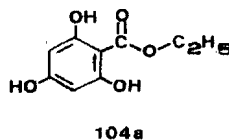
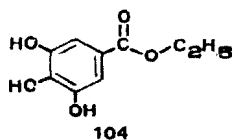
O espectro IV (Fig. 3, pág.86) revelou a natureza aromática de BVFE-21 (bandas de absorção em 1620 e 1535 cm^{-1}), este espectro apresentou bandas de absorção de grupos CH associado e não associado em 3295 e 3450 cm^{-1} , respectivamente. As bandas de absorção em 1705, 1255 e 1045 cm^{-1} indicaram existência da função éster.

O espectro de massas (Fig. 4, pág 87, Esquema 1, pág. 125), de baixa resolução, apresentou o pico em m/z 153 (100%, pico-base), sugerindo a perda de 45 u.m.a, diretamente do íon molecular [M^+ 198, 40%]. Esta informação, associada com a presença no espectro de

RMN¹H (Fig. 5, pág. 88, Tab.14, pág. 132, registrado a 60,00 MHz em CD₃COCD₃ e TMS como referência interna) de um quarteto em δ 1,30 (J=7,00 Hz) e de um tripleto em δ 4,22 (J=7,00 Hz), caracterizando um grupo OCH₂CH₃ (eliminada como radical \cdot OCH₂CH₃ no espectrômetro de massa), permitiu deduzir a seguinte estrutura parcial para o pico-base registrado no espectro de massas:



Estes dados e a presença de um sinal simples (δ 7,10), representando dois prótons aromáticos no espectro de RMN¹H (Fig. 5, pág. 88, Tab. 14, pág 172, registrado a 60,00 MHz em CD₃COCD₃ e TMS como referência interna), permitiu lançar duas possibilidades estruturais para BVFE-21 (104) e (104a):



O deslocamento químico (δ 7,10) dos prótons aromáticos eliminou a alternativa (104a). Nesta alternativa os prótons 3 e 5 estariam fortemente protegidos por efeito mesomérico doador de elétrons de grupos OH, ocupando posições orto e para e, conseqüentemente, revelando menor deslocamento

químico. Na alternativa (104), os prótons aromáticos sentem o efeito doador de elétrons de somente uma hidroxila, além dos efeitos mesomérico retirador de elétrons e anisotrópico do grupo carbonila. Aliás, os deslocamentos químicos dos prótons aromáticos podem ser calculados com base em valores atribuídos aos efeitos de grupos substituintes sustentados pelo anel aromático, tendo como valor básico δ 7,27 [108]:

| Substituintes | orto | meta | para |
|----------------------|--------------|--------------|--------------|
| OH | -0,58 | -0,12 | -0,45 |
| COOR | 0,71 | 0,11 | 0,21 |

A partir destes dados obtêm-se os valores calculados δ 7,30 e 5,81 para as estruturas (104) e (104a), respectivamente.

A substância BVFE-21 foi isolada do extrato etanólico. Assim, não se pode afastar a possibilidade de esterificação do etanol com o ácido gálico (90) (Tab. 9, pág. 59) durante o processo de extração.

A literatura não registra o isolamento de ácido gálico (90) (Tab. 9, pág. 59) em Malpighiaceae. Silva, por intermédio da CCD, analisou as substâncias ténicas presentes na raiz de *Byrsonima intermedia* Ad Jussieu forma *latifolia* Griseb [54]. Estes estudos mostraram a presença de uma mistura

de produtos hidrolisáveis e condensados. No hidrolisado foi encontrado o ácido gálico (90) (Tab.9, pág. 59) em proporções relativamente elevadas.

4.1.2 - Determinação estrutural de BVFE-22

O espectro IV (Fig. 6, pág. 89) indicou a presença de bandas de absorção correspondentes a grupos hidroxila (3350 cm^{-1}), carbonila conjugada (1635 cm^{-1}), aromático (1600 , 1533 e 1496 cm^{-1}), C-OR (1270 , 1258 , 1219 , 1200 , 1130 , 1085 , 1068 e 1025 cm^{-1}).

A análise do espectro de RMN¹H (Fig. 7, pág. 90, Tab.15, pág. 133, registrado a 200,00 M/z em CD₃CODC₃ e TMS como referência interna) permitiu classificar a BVFE-22 como uma mistura de uma flavanona (BVFE-22a) e de uma flavona (BVFE-22b). Os sinais observados em [δ 5,38 (dd, H-2ax., J=12,61 Hz e J=3,07 Hz): 3,14 (dd, H-3ax., J=17,14 Hz e J=12,61 Hz) e 2,71 (dd, H-3eq., J=17,14 Hz e J=3,07 Hz) caracterizaram o anel heterocíclico da flavanona (BVFE-22a) [109].

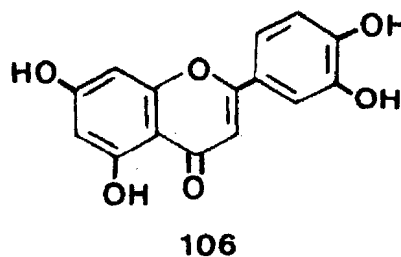
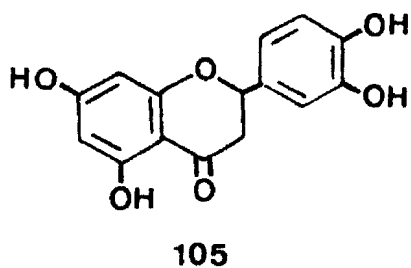
A presença da ligação dupla entre os carbonos 2 e 3 na flavona (BVFE-22b) permite a conjugação da carbonila com o anel B. Esta conjugação causa a desproteção dos prótons 2' e 6'. O próton 2' aparece no espectro como um duplete (J=2,20 Hz) e o 6' como um duplo-duplete (J=8,20 e J=2,20 Hz). Os sinais em [δ 7,81 (d, H-2' J=2,20 Hz) e 7,69 (dd, H-6' J=8,20 e J=2,20 Hz)], aliados aos sinais observados em 6,57 (d, J=2,00 Hz, H-8), 6,32 (d, J=2,00 Hz, H-6) e 6,80 [s, H-3 (superposição de sinal)] (Tab. 15, pág. 133) permitiram, então, identificar 3', 4', 5, 7-tetraidroxiflavona (BVFE-22b) como o outro

componente da mistura BVFE-22, presente em menor percentagem.

O espectro de massas (Fig. 8, pág, 91, Esquema 2, pág. 126) de baixa resolução indicou o íon molecular $[M^+]$ em m/z 288 (0,12%). Como o esqueleto básico de uma flavanona tem a massa molecular 244, o íon molecular em m/z 288 (0,12%) confirmou a presença de quatro grupos OH na estrutura da flavanona (BVFE-22a), admitindo-se tratar de 3',4',5,7-tetraidroxiflavanona o outro componente da mistura.

A presença destas funções oxigenadas foi também confirmada pelo espectro de RMN^1H (Fig. 7, pág 90, registrado a 200,00 MHz em CD_3COCD_3 e TMS como referência interna) devido à feição dos sinais, requerendo a localização dos grupos OH nos átomos de carbono 3',4',5 e 7 [109]. Para a flavanona (BVFE-22a) este padrão de oxigenação foi deduzido com base na existência de sinais característicos de anel A 5, 7-diidroxilado (δ 5,96, s, H-6 e H-8) e de anel B 3',4'-diidroxilado [δ 7,03 e 6 87, H-2' 5, 6'] (Tab. 15, pág. 133).

Estes dados permitiram, então, propor as estruturas (105) para BVFE-22a e (106) para BVFE-22b:

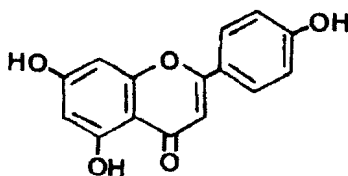


A comparação dos dados obtidos do espectro de $RMN^{13}C$ (Fig. 9, pág. 92, registrado a 50,30 MHz em CD_3COCD_3 e TMS como referência

interna) com as substâncias eriodictiol e luteolina [110] (Tab. 16, pág. 134) permitiu, então, confirmar as estruturas (105) e (106) para BVFE-22a e BVFE-22b, respectivamente.

A substância eriodictiol (105) (Tab, 12, pág. 63) foi isolada em 1940 por Geissman [111]. da espécie *Eridictyon californicum*, Hydrophyllaceae, Esta substância foi obtida por síntese em 1942 [112] e 1982 [113].

A substância luteolina (106) (Tab. 12. pág. 63) foi encontrada como glicosídeo, na forma de arabinosídeo, em muitas plantas [114], Foi sintetizada em 1939 [115]. Esta substância inibe a ação da enzima aldose-redutase. Outros flavonóides apresentam uma ação mais eficiente. O estudo deste comportamento biológico revelou-se importante porque há possibilidades de atenuar complicações diabéticas pela inibição desta ação enzimática [116]. Outros estudos comprovaram a ação antitumor [24] e antiinflamatória [117] desta substância. A luteolina (106) (Tab, 12, pág. 63), ao lado da apigenina (107), foi o flavonóide mais investigado como antiinflamatório [117].



107

A ausência da ligação dupla entre C-2 e C-3 na substância flavonônica (105) diminui a ação inibitória na enzima aldose-redutase quando comparada com a ação da 3', 4', 5,7-tetraidroxiflavona (106) [116].

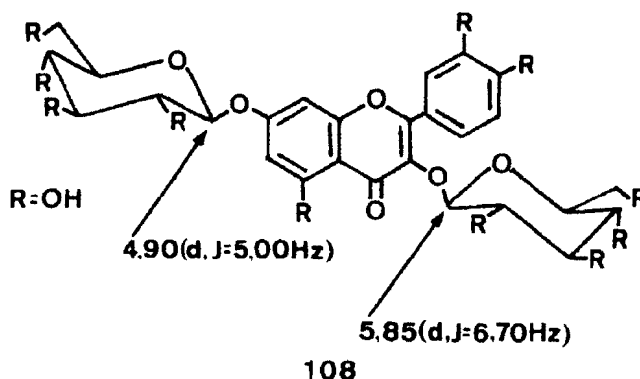
Este trabalho descreve o primeiro relato destas substâncias na família Malpighiaceae.

4.1.3 - Determinação estrutural de BVFE-23

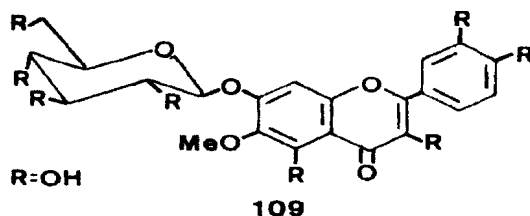
O espectro IV (Fig. 10, pág. 93) revelou a presença de bandas de absorção correspondentes a grupos hidroxila (3480, 3380, 3180 cm^{-1}), carbonila conjugada (1660 cm^{-1}), aromático (1620, 1600, 1565, 1515 cm^{-1}), C-OR (1290, 1205, 1125, 1075 cm^{-1}).

A análise do espectro de RMN^1H (Fig. 11, pág. 94, Tab. 17, pág. 135, registrado a 200,00 MHz em CD_3SOCD_3 e TMS como referência interna) permitiu classificar esta substância como flavonóide glicosídico. A presença de funções oxigenadas nos átomos de carbono 3, 3', 4', 5, 7 da unidade aglicônica foi deduzida com base na existência de sinais característicos de anel A 5,7-dioxigenados [δ 6,49 (d, $J=2,12$ Hz, H-8) e 6,29 (d, $J=2,12$ Hz, H-6) e anel B 3',4'-dioxigenados [δ 7,76 (d,d, $J=8,41$ e 2,17 Hz, H-6'), 7,59 (d, $J=2,17$ Hz, H-2') e 6,93 (d, $J=8,41$ Hz, H-5')]. A ausência de sinal simples em torno de 6,40 ppm apontou para a estrutura de um flavonol (3-oxiflavona). O sinal duplo em 5,37 ($J=5,18$ Hz, H-1'') foi atribuído ao próton do carbono anomérico da unidade carboidrática, responsável também pelos sinais múltiplos que aparecem entre 3,26 e 3,65 ppm. O deslocamento químico do H-1'' (δ 5,37) e a constante de acoplamento ($J=5,18$ Hz) revelaram-se comparáveis aos valores observados para o próton anomérico (1'') da unidade 7-O- β -D-glicopiranosila [δ 4,90 (d, $J=5,00$ Hz)] do éter.

trimetilsílico de 3,7-di-O-glicopiranosilquercetina (108) [118]. Assim, tornou-se possível cogitar da possibilidade da unidade carboidrática unir-se à aglicona através do átomo de oxigênio do carbono 7.



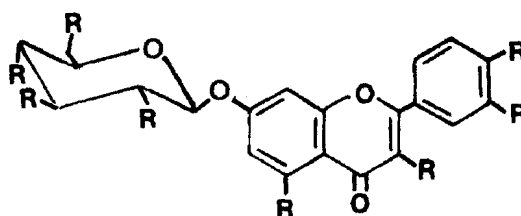
O espectro de RMN^1H do éter trimetilsílico de 3,7-di-O-glicopiranosilquercetina (108) foi registrado em CCl_4 e o da BVFE-23 em CD_3SOCD_3 , ocorrendo modificações significativas devido ao efeito do solvente. O efeito dos solventes pode ser observado na comparação dos espectros de RMN^1H do éter de trimetilsílico da patulitrina, registrado em CCl_4 , e da própria patulitrina (109), em DMSO [118]:



| Solvente | H-2' | H-5' | H-6' | H-1'' |
|----------------------------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| CCl_4 | 7,60 | 6,60 | 7,65 | 5,05 |
| DMSO | 7,75 | 6,65 | 7,60 | 5,12 |

A existência de grupo OH no C-5 foi sugerida pela absorção do grupo carbonila no espectro IV (Fig. 10, pág. 93) em 1660 cm^{-1} [109]. Nesta situação estrutural a carbonila absorve entre $1650\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$.

O espectro de massas (Fig. 12, pág. 95, Esquema 3, pág. 127) de baixa resolução também corroborou esta proposta estrutural para BVFE-23 (110):



R=OH

110

Para completar o trabalho de elucidação estrutural da substância (110), será necessário o isolamento de maior quantidade de material com pureza garantida para a obtenção de outros dados espectrais, inclusive os do derivado acetilado.

O derivado acetilado preparado forneceu espectros mal-resolvidos, daí a necessidade de uma nova acetilação.

Este glicosídeo (110), 7-O- β -D-glicopiranosilquercetina (quercimeritrina), foi isolado anteriormente de *Gossypium herbaceum* L., Malvaceae [119].

A literatura registra o isolamento do glicosídeo (79) coma unidade carboidrática ligada à aglicona através do átomo de carbono 3 (isoquercitrina) nas folhas de *Byrsonima verbascifolia* Rich ex Juss [20].

Este trabalho descreve o primeiro relato do glicosídeo (110) (a unidade carboidrática ligada à aglicona através do carbono 7) na família Malpighiaceae.

4.2 - Determinação estrutural dos constituintes químicos isolados dos extratos hexânico (STFH) e etanólico (STFE) das folhas de *Stigmaphyllon tomentosum* Juss.

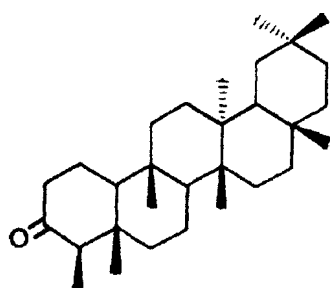
4.2.1 - Determinação estrutural de STFH-31

O espectro IV (Fig. 13, pág. 96) revelou a natureza alifática de STFH-31. As bandas de absorção em 3500 e 1710cm⁻¹ foram atribuídas a estiramento de CH livre e de C=O, respectivamente.

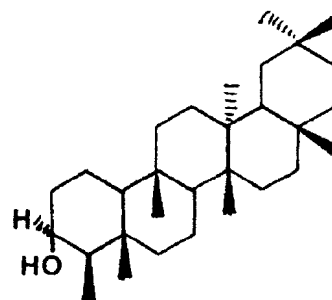
O espectro de massas de baixa resolução (Fig. 14, pág. 97, Esquema 4, pág. 128) permitiu reconhecer a presença de dois componentes triterpênicos em STFH-31, codificados com as siglas STFH-31a e STFH-31b. Esta dedução baseou-se na presença de picos em m/z 275 (8%) e 273 (5%).

A análise do espectro de RMN¹H (Fig. 15, pág. 98, Tab. 18, pág. 136, registrado a 200,00 MHz em CDCl₃ e TMS como referência interna) comprovou que a STFH-31 é uma mistura de duas substâncias. Esta dedução decorreu da presença dos sinais em δ 3,73 (m), atribuído a CH carbinólico, e δ 2,26 (t), atribuído a CH₂ à carbonila. Os sinais: [δ 1,46 (d); 1,38 (s); 1,17 (s); 1,16 (s); 1,04 (s); 1,00 (s); 0,95 (s); 0,91 (s)], atribuídos a grupos metila, comprovaram a natureza terpenoídica desta mistura.

A comparação dos dados obtidos dos espectros de RMN¹³C (Figs. 16 e 17, págs. 99 e 100, Tab. 19, pág. 137, registrado a 50,30 MHz em CDCl₃ e TMS como referência interna) com as substâncias fridelina (100) e fridelinol (111) [120-124] permitiu deduzir as estruturas (100) (Tabs. 10 e 13, págs. 60 e 64) e (111) (Tab. 13, pág. 64) para STFH-31a e STFH-31b, respectivamente.



100



111

A CCDC, utilizando-se três sistemas diferentes de eluentes de STFH-31 comparada com um padrão de fridelina (100), confirmou o acerto da proposição estrutural para STFH-31a (100) (Tabs. 10 e 13, págs. 60 e 64), um dos dois componentes presentes na mistura de STFH-31. A oxidação da mistura fornecerá um único produto (100).

A fridelina (100) (Tabs. 10 e 13, págs. 60 e 64) foi isolada das raízes de *Byrsonima verbascifolia* Rich ex Juss.[57].

Este trabalho descreve o primeiro relato de fridelinol (111) (Tab. 13, pág. 64) na família Malpighiaceae.

4.2.2 - Determinação estrutural de STFH-32

O espectro IV (Fig. 18, pag. 101) revelou a natureza

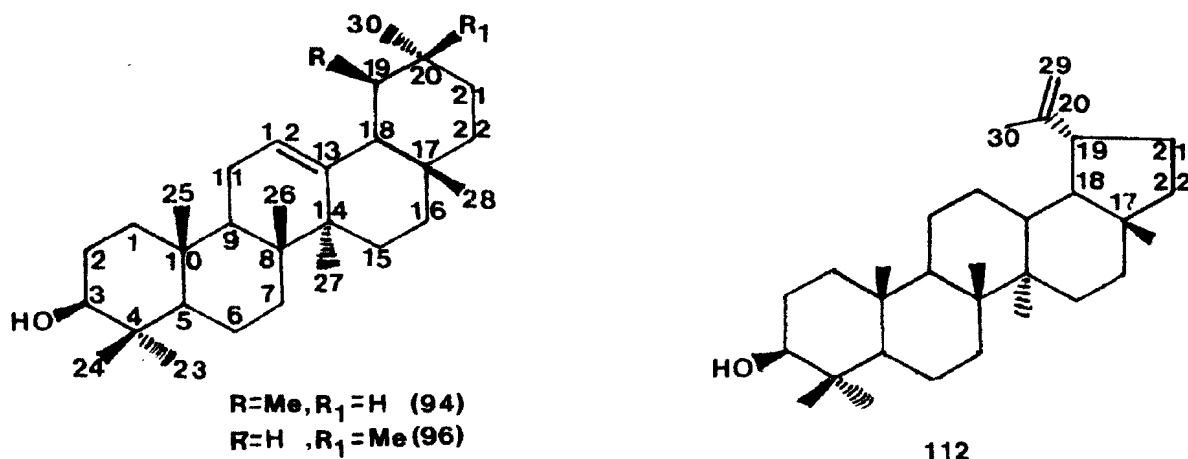
alifática de STFH-32. As bandas de absorção foram atribuídas a estiramento de OH (3300 cm^{-1}), de C=C com configuração Z (1660 e 1630 cm^{-1}), a dobramento de =C-H (985 e 830 cm^{-1}).

O espectro de massas de baixa resolução (Fig. 19, pág. 102; Esquema 5, pág. 129) apresentou os picos correspondentes ao íon molecular (M^+) em m/z 426 e ao fragmento base em m/z 218. Estes dados são compatíveis com a fórmula molecular $C_{30}H_{50}O$. Esta fórmula molecular contendo seis insuficiências de hidrogênio, a banda de absorção da hidroxila (3300 cm^{-1}) e os picos em m/z 218 (100%, pico-base), 203 (64%) e 189 (44%) sugeriram tratar-se de triterpeno pentacíclico com uma ligação dupla, localizada entre os átomos de carbono 12 e 13, e uma hidroxila.

Os sinais simples observados no espectro de RMN^1H (Fig. 20, pág. 103, Tab. 20, pág. 139, registrado em $CDCl_3$ e TMS como referência interna) em $[\delta$ 1,60 (s); 1,14 (s) 1,08(s); 1,00 (s); 0,97 (s); 0,94 (s); 0,88 (s); (s); 0,84 (s); 0,78(s)] confirmaram a natureza triterpênica de STFH-32. Os sinais em δ [5,19 (t1, 1H, $J=4,00\text{Hz}$); 5,14 (t1,1H, $J=4,00\text{ Hz}$); 4,65(sl,1H); 4,57 (sl,1H) e 1,60 (s, 3H) indicaram a presença de uma mistura de três substâncias (STFH-32a, STFH-32b e STFH-32c), hidroxiladas no carbono 3 (δ 3,23, dd, $J=9,00$ e $6,30\text{ Hz}$), em STFH-32.

A comparação dos dados obtidos dos espectros de $RMN^{13}C$ (Figs. 21 e 22, págs. 104 e 105; Tab. 21, pág. 140, registrados a 50,30 MHz em $CDCl_3$ e TMS como referência interna) com as

substâncias α -amirina (94), β -amirina (96) e lupeol (112) [125-127] permitiu deduzir as estruturas (94), (96) (Tabs.11 e 13, págs. 60 e 64) e (112) (Tab. 13, pág. 64) para STFH-32a, STFH-32b e STFH-3c, respectivamente.



Os sinais observados no espectro de RMN¹H (Fig. 20, Pág. 103; Tab. 20, pág. 136, registrado a 200,00 MHz em CDCl₃ e TMS como referência interna) em [d 5,19 (t1, 1H, J=4,00 Hz) e 4,57 (sl 3H)] correspondem aos prótons dos C-12 e 29 da α -amirina (94 [δ 5,14 (t1, 1H, J=4,00Hz) e 4,65 (sl, 3H)] aos prótons dos C-12 e 29 da β -amirina (96) (Tabs. 11 e 13, págs. 60 e 64) e δ 1, 60 (s) corresponde aos prótons do C-30 do lupeol (112) (Tab. 13, pág. 64).

A CCDC, utilizando-se três sistemas diferentes de eluentes, de STFH-32 com um padrão de β -amirina (96) confirmou o acerto da proposição estrutural para STFH-32b (96) (Tabs. 11 e 13, págs. 60 e 64), um dos três componentes presentes na mistura de STFH-32.

A literatura registra o isolamento na família

Malpighiaceae das substâncias (94) (Tabs. 11 e 13, págs. 60 e 64] nas folhas de *Byrsonima verbascifolia* Rich ex Juss. [20] e (96) (Tabs, 11 e 13, págs. 60 e 64) nas cascas de *Byrsonima crassifolia* H.B.K. [51], *Byrsonima spicata* Rich. [51], *Byrsonima sericea* D.C. e nas raízes de *Byrsonima verbascifolia* Rich ex Juss [57).

Este trabalho descreve o primeiro relato de lupeol (112) (Tab. 13, pág. 64) na família Malpighiaceae.

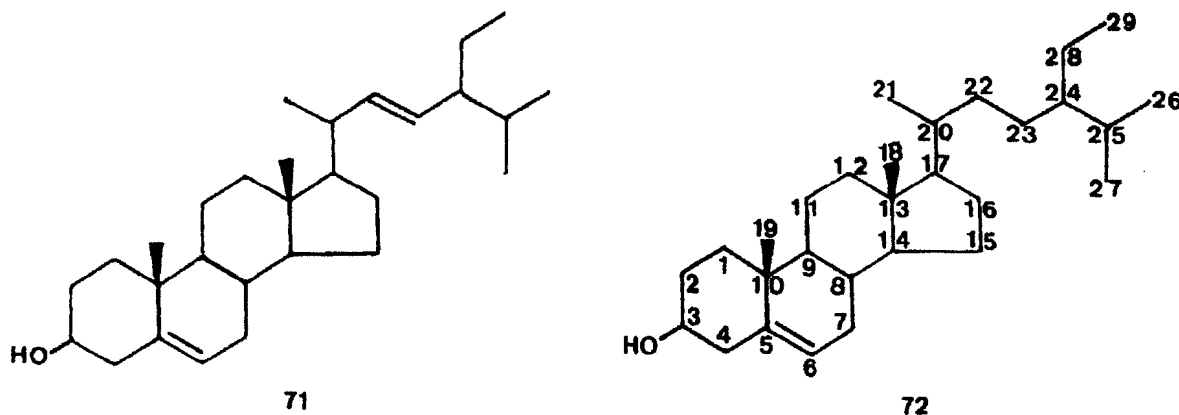
4.2.3 - Determinação estrutural de STFH-33

O espectro IV (Fig. 23, pág. 106) revelou a natureza alifática de STFH-33. As bandas de absorção em 3420 e 960 cm^{-1} foram atribuídos a estiramento de OH e a presença de ligação dupla dissubstituída com configuração E.

O espectro de massas de baixa resolução (Fig. 24, pág. 107; Esquema 6, pág. 130) apresentou fragmentos correspondentes aos íons moleculares em m/z 414 (21%) e 412 (3%), sugerindo a presença de uma mistura de esteróides. Os picos em m/z 399 (14%) e 396 (35%) foram atribuídos à perda de CH_3 e de H_2O pelo íon molecular 414 (21%), indicando um sistema esteróidal do tipo 5-en-3-ol [48].

A comparação dos dados dos espectros de RMN^{13}C (Figs. 25 e 26, págs. 108 e 109, Tab. 22, pág. 143, registradas a 50,30 MHz em CDCl_3 e TMS como referência interna) com a substância β -sitosterol

(72) [128] (Tabs. 4 e 13, págs. 53 e 64) permitiu deduzir a estrutura (72) para o principal componente da mistura de STFH-33. O outro componente, presente em menor % [M⁺ 412 (3%)], é o estigmasterol (71) Tabs. 4 e 13, págs. 53 e 64), dedução esta sugerida pela banda de absorção em 960 cm⁻¹ no espectro IV (Fig. 23, pág 106) atribuível à deformação CH da ligação dupla com configuração E [48], substância que, às vezes, é isolada junto com o β-sitosterol (72).



O espectro de RMN¹H (Fig. 27, pág. 110) registrado a 200.00 MHz em CDCl₃ e TMS como referência interna) revelou os sinais em δ 5,35 (dl), atribuídos a H-6 de (71) e (72 e δ 3,52 (m), indicando o H-3 (axial) das duas substâncias.

No espectro de RMN¹³C de STFH-33 (Fig, 25, pág. 108 registrado a 50,30 MHz em CDCl₃ e TMS como referência interna) os sinais em δ 26,14 e 29,19 correspondem a CH₂ e CH, respectivamente. Esta interpretação é garantida pelo espectro de RMN¹³C - DEPT (Fig. 26, pág. 109, registrado a 50,30 MHz em CDCl₃ e TMS como referência interna) e, conseqüentemente. os

valores descritos na literatura [128] para estes átomos devem ser corrigidos (Tab, 22, pág. 143).

A CCDC, utilizando-se três sistemas diferentes de solventes, de STFH-33 com um padrão de β -sitosterol (72) (Tabs, 4 e 13, págs. 53 e 64) comprovou a presença de β -sitosterol (72) como um dos componentes da mistura presente em STFH-33.

O isolamento de estigmasterol (71) e β -sitosterol (72) (Tab. 4, pág. 54) foi descrito pela primeira vez, em Malpighiaceae, por Abreu (48) e Gottlieb *et al* [57], isolados nas cascas de *lophanthera lactescens* Ducke e *Byrsonima verbascifolia* Rich ex Juss, respectivamente.

4.2.4 - Determinação estrutural de STFE-32

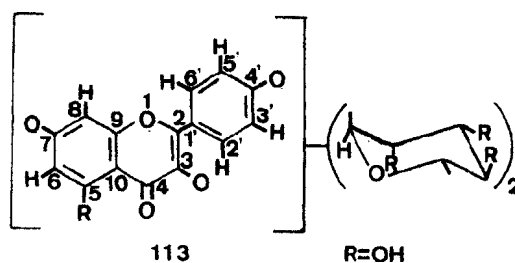
A análise do espectro IV de STFE-32 (Fig. 28, pág. 111) permitiu reconhecer a natureza glicosídica pela banda de absorção forte em 3400 cm^{-1} , além da presença de grupo carbonila envolvida em ponte de hidrogênio intramolecular em hexanel ($\nu_{C=O} 1650\text{ cm}^{-1}$) [109, 129]. As bandas de absorção em 1600 e 1500 cm^{-1} revelaram a natureza aromática da substância.

O espectro de RMN^1H (Fig. 29, pág. 112, Tab. 23, pág. 145, registrado a $200,00\text{ MHz}$ em CD_3OD e TMS como referência interna) mostrou os sinais que foram atribuídos a duas unidades ramnopiranosila [δ 5,39 (d, H-1''), 4,21 (dd, H-2''), 3,71 (dd, H-3''); 3,5-3,1 (m, H-4'', 5'') e 0,92 (d, 3H-6''); 5,55

(sl, H-1'''), 4,01 (dd, H-2'''), 3,82 (dd, H-3'''), 3,60 (m, H-5'''), 3,51(m, H-4''') e 1,25 (d, 3H-6''') e permitiu classificar a STFE-32 como flavanóide 3,4', 5,7-tetraoxigenado, com base nas absorções era (δ 7,78 (d, J:8,80 Hz, H-2',6'), 6,93 (d, J:8,80 Hz, H-3' 5'), 6,71 (d, J=2,10 Hz, H-8) e 6,45 (d; J=2,10 Hz, H-6).

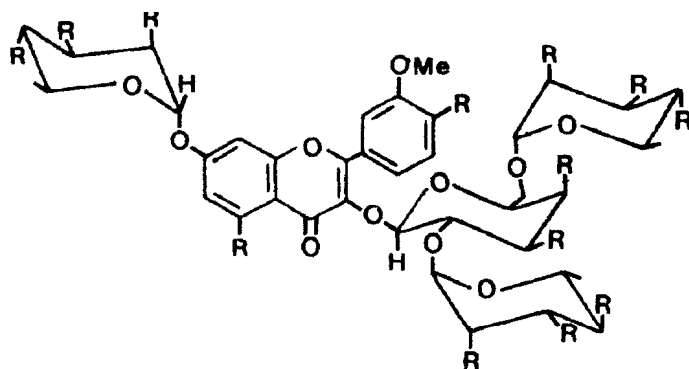
A correlação homonuclear-bidimensional ($^1\text{H} \times ^1\text{H}$ -H0-MCOSY) [110, 130] (Fig. 30, pág. 113) facilitou a interpretação dos dados de RMN ^1H (Tab. 23, pág. 145) garantindo a presença dos sistemas AB (H-6 e H-8) e AA'BB' (H-2' 6 e H-3' 5') e de dois grupos ramnopiranosila.

Os deslocamentos químicos de H-1'' (δ 5,39 H-1''' (δ 5,55), H-2'' (δ 4,21) e H-2''' (δ 4,01), aliados com as constantes de acoplamento de H-1'' (J=1,50 HZ) com H-2'' (dd, J=3,50 e 1,50 Hz) e de H-2'' com H-3''' (dd, J:9,50 e 3,50 Hz), de H-1''' (sl) com H-2''' (sl) e de H-2''' com H-3''' (dd, J=9,10 e 3,50 Hz), além dos sinais de grupos metila (δ 1,25; 0,92) (Tab. 23, pág. 145), foram utilizados para definir a existência de duas unidades de α -L-ramnopiranosila. Assim, surgiu a formulação parcial (113) para STFE-32:

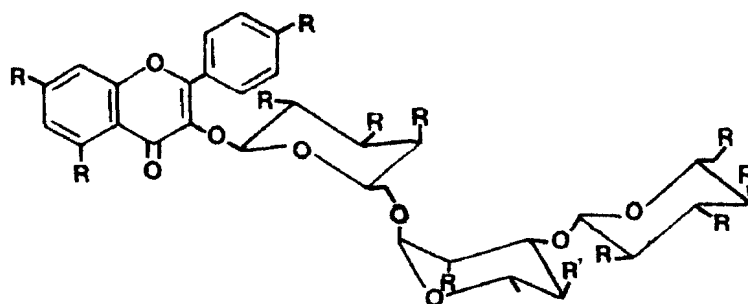


A comparação dos dados de RMN ^1H de STFE-32 (Fig. 29, pág. 112), registrado a 200,00 MHz em CD $_3$ OD e TMS como

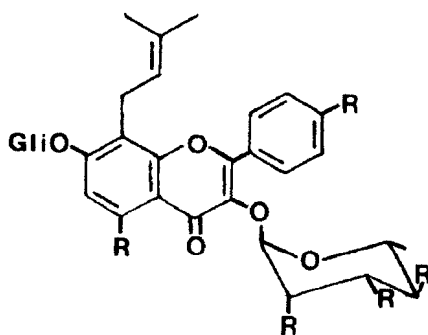
referência interna) e do seu derivado acetilado STFE-32 Ac (Fig, 31, pág 115, registrado a 200,00 MHz em CDCl₃ e TMS como referência interna) com as substâncias modelo (114) [131], (115) [132] e (116) [133] demonstrou a estreita semelhança entre estes flavonóides, especialmente as absorções correspondentes aos prótons aromáticos (Tab. 23, pág. 145).



114 : R=OH
114a: R=OAc

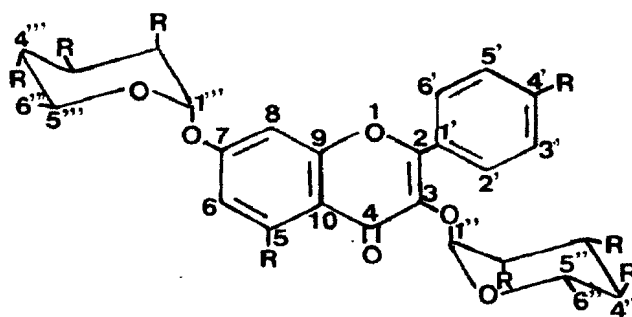


115 : R=H, R'=OAc
115a: R=R'=OAc

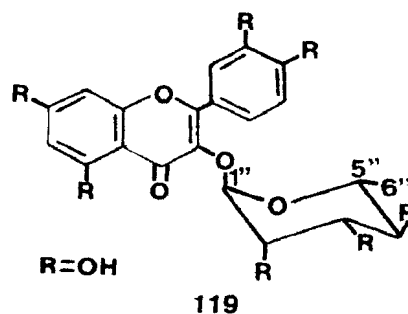
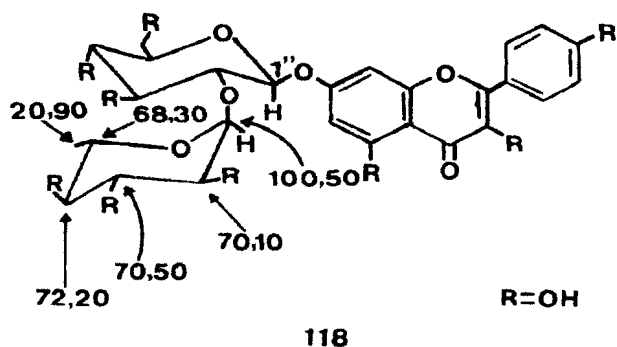


R=OH 116

Os espectros de RMN¹³C de STFS-32 (Fig. 32, pág. 116), registrado a 50,30 MHz em CD₃OD e TMS como referência interna) e do derivado acetilado STFE-32 Ac (Fig. 33, pág. 117, registrado a 50,30 MHz em CDCl₃ e TMS como referência interna) confirmaram a classificação flavanóidica e permitiram caracterizar a substância natural (STFE-32) como 3,7-di-O- α -L-ramnopiranosil-4',5-diidroxiflavonol (117) e o seu peracetato como (117a). Esta dedução baseou-se na ausência de sinal em torno de δ 147,00, correspondente ao átomo de carbono 2 quando o átomo de carbono 3 sustenta grupo hidroxila [e.g. (118)], e na comparação de substâncias modelo (114) [131], (115) [132], (118) [134] e (119) [118] (Tab. 24, pág.146).



117 : R=H
117a: R=OAc



Nos derivados 5,7-di-O-acetil de flavonóis os átomos de carbono 6 e 8 absorvem em δ 113,50 e 115,20 [132], deslocamentos químicos diferentes daqueles observados nas substâncias 5-O-acetil e para o átomo de oxigênio do carbono 7, envolvido na ligação com o carbono anomérico de uma unidade de açúcar (Tab. 24, pág. 146). Os deslocamentos químicos do C-6 (δ 109,31) e do C-8 101,71) do derivado acetilado 117a) são praticamente iguais aos observados para o modelo 114a) (δ_{c-6} 109,28; δ_{c-8} 102,04) [131]. Os deslocamentos paramagnéticos observados nos sinais representantes dos átomos de carbono 3' e 5' ($\Delta\delta_c = 5,48$ ppm) e dos átomos de H-6, H-8 e H-3' 5' (Tab. 24, pág. 146) confirmaram definitivamente a estrutura (117) para STFE-32 e, conseqüentemente, (117a) para o derivado acetilado. A Experiência homonuclear bidimensional ($^1\text{H} \times ^1\text{H}$ -HOMOCOSY) permitiu estabelecer a atribuição dos deslocamentos químicos dos átomos de hidrogênio do derivado acetilado (117a) (Fig. 34, pág. 118, Tab. 23, pág. 145).

Como esperado, o espectro UV de STFE-32 (Fig. 35, pág. 120) sofreu modificação após a adição de AcONa (Fig. 36, pág. 121), devido a ionização da OH do átomo de carbono 4' e de AlCl_3 (Fig. 37, pág. 122), pela formação de complexo envolvendo o sistema quelatogênico. A estabilidade deste complexo na presença de HCl (Fig. 38, pág. 123) revelou a existência de sistema quelatogênico em hexanel em STFE-32 [118,135].

O espectro de massas de baixa resolução de STFE-32

(Fig 39, pág. 124) não revelou o pico correspondente ao íon molecular [M^+ 578 \rightarrow $C_{27}H_{30}O_{14}$] devido a estabilidade da molécula nas condições operacionais (ionização por impacto eletrônico, 70 eV), mas os picos registrados estão em acordo com a estrutura proposta (117) para STFH-32 (Esquema 7, pág.131).

A estrutura proposta para STFH-32 (117) corresponde a, 3,7-di-O- α -L-ramnopiranosil-4',5-diidroxiflavonol, substância já descrita na literatura [136]. Trata-se de substância com atividade antiinflamatória [137], podendo assumir importância para a medicina brasileira o uso desta planta.

Este trabalho descreve o primeiro relato de (117) (Tab. 13, pág. 64) na família Malpighiaceae.

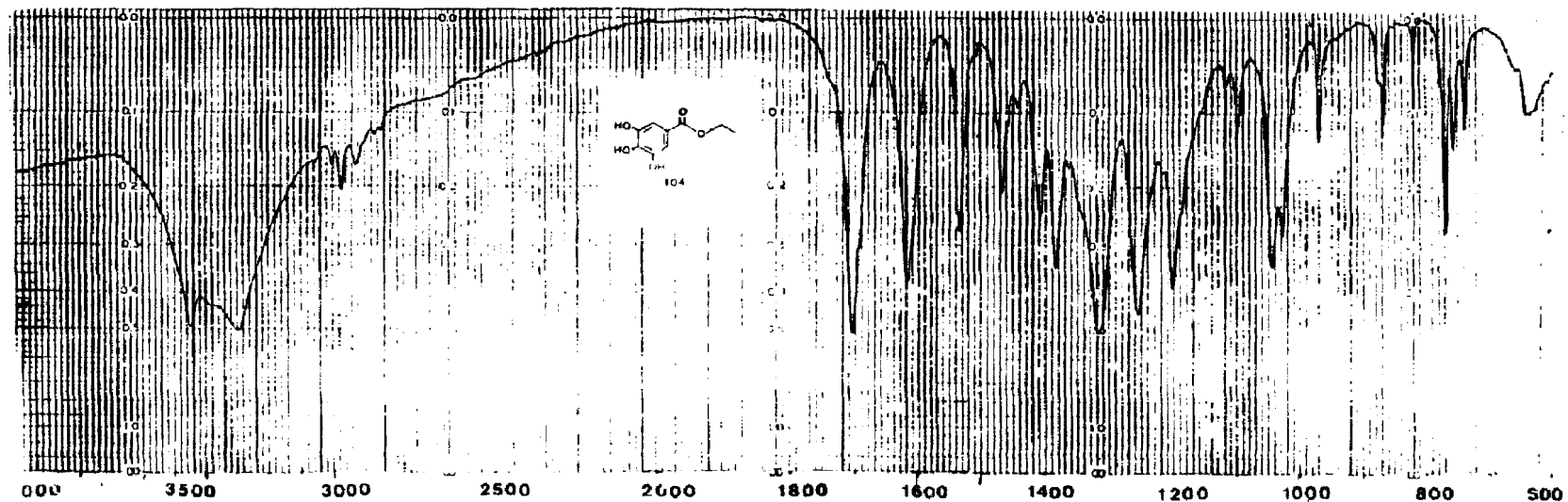


Figura 3 - Espectro IV de BVFE-21 (104), registrado em pastilha de KBr.

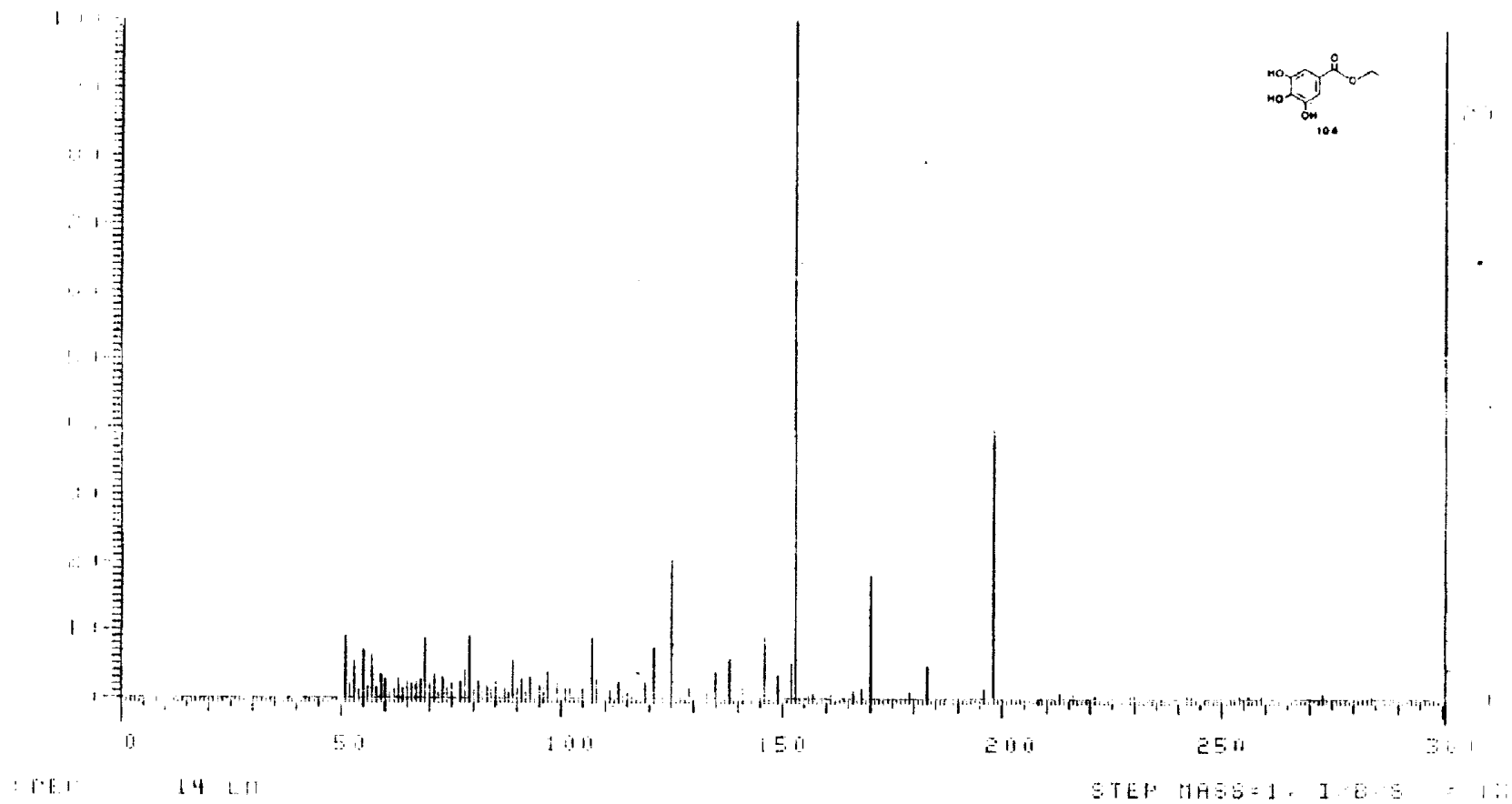


Figura 4 - Espectro de massas de BVFE-21 (104).

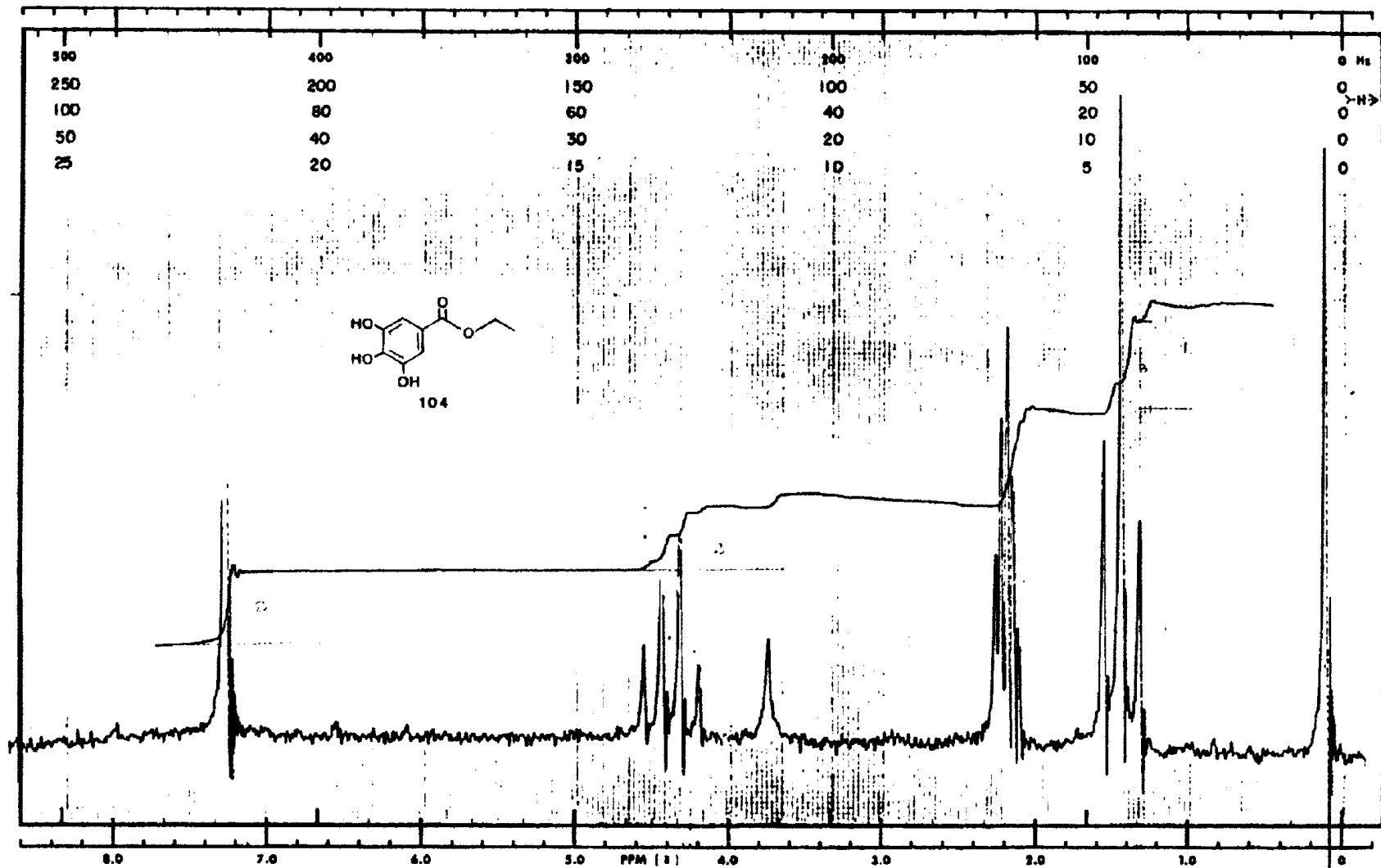


Figura 5 - Espectro de RMN^1H de BVFE-21 (104), registrado a 60,00 MHz em CD_3COCD_3 e TMS como referência interna.

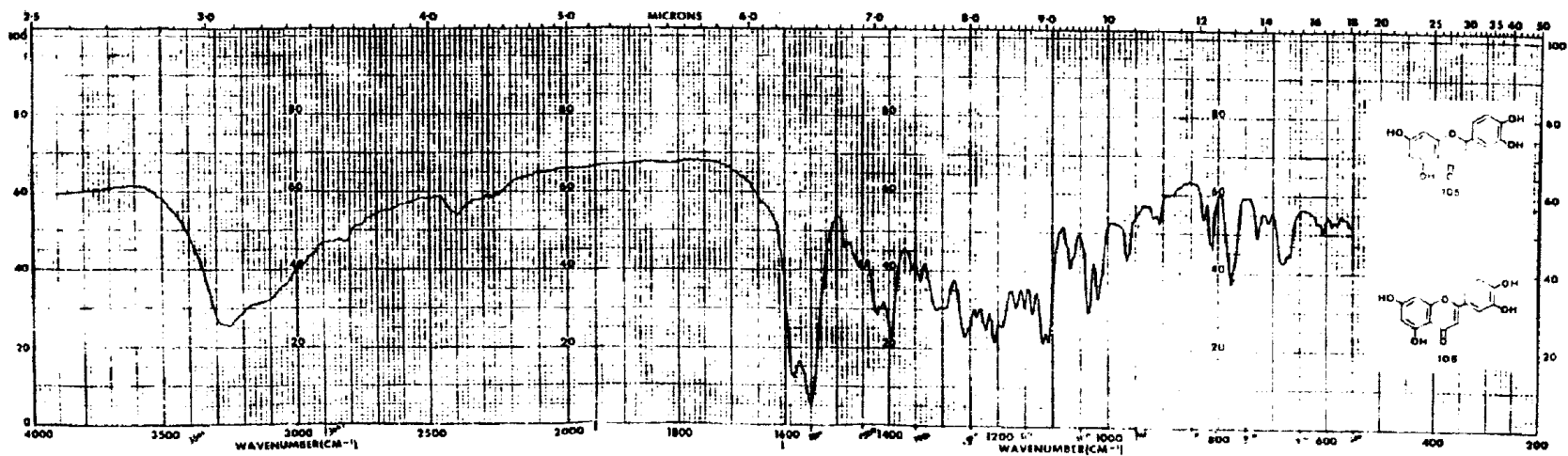


Figura 6 - Espectro IV de BVFE-22a (105) e BVFE-22b (106), registrado em pastilha de KBR

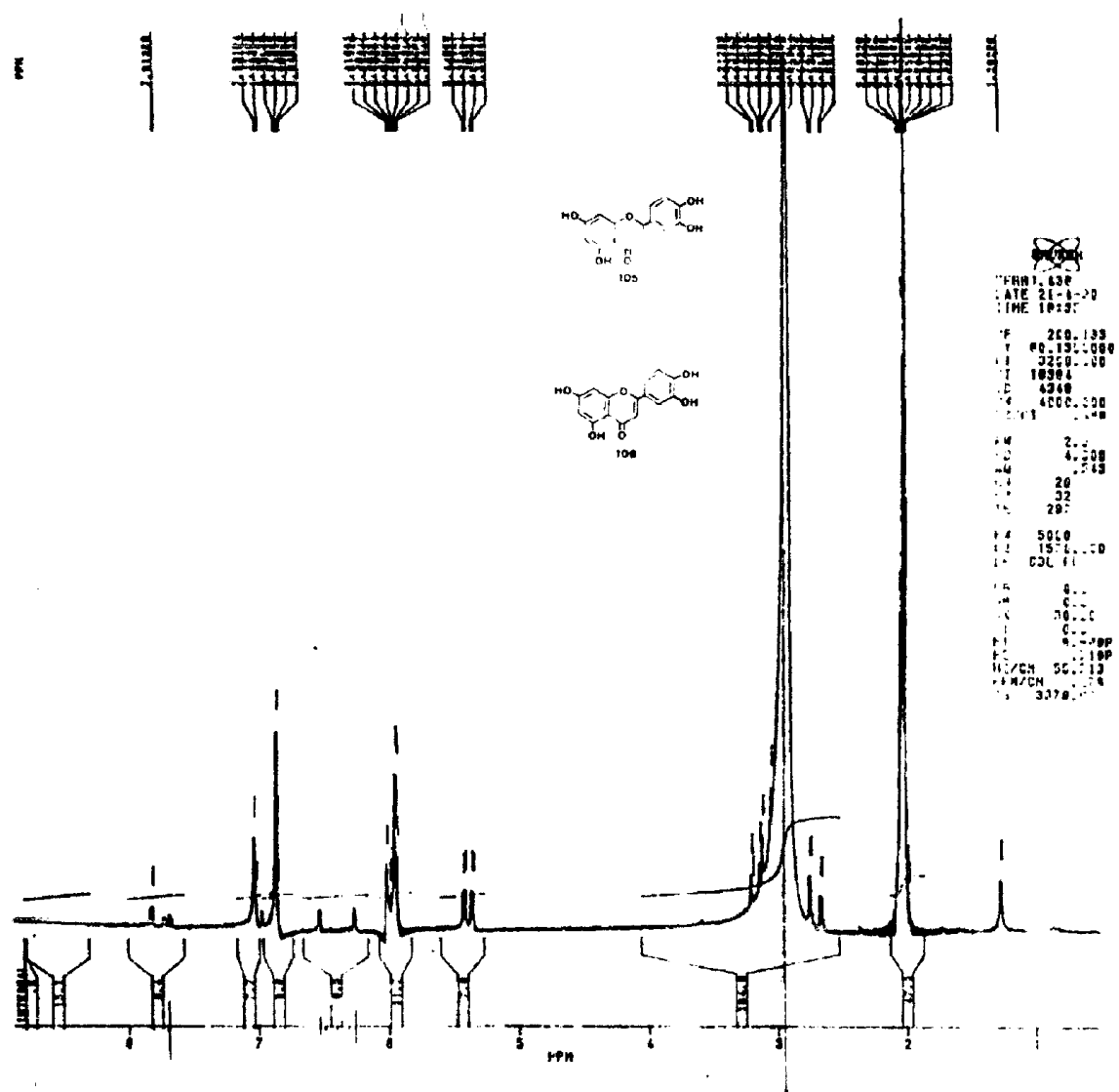


Figura 7 - Espectro de RMN^1H de BVFE-22a (105) e BVFE-22b (106), registrado a 200,00 MHz em CD_3COCD_3 e TMS como referência interna.

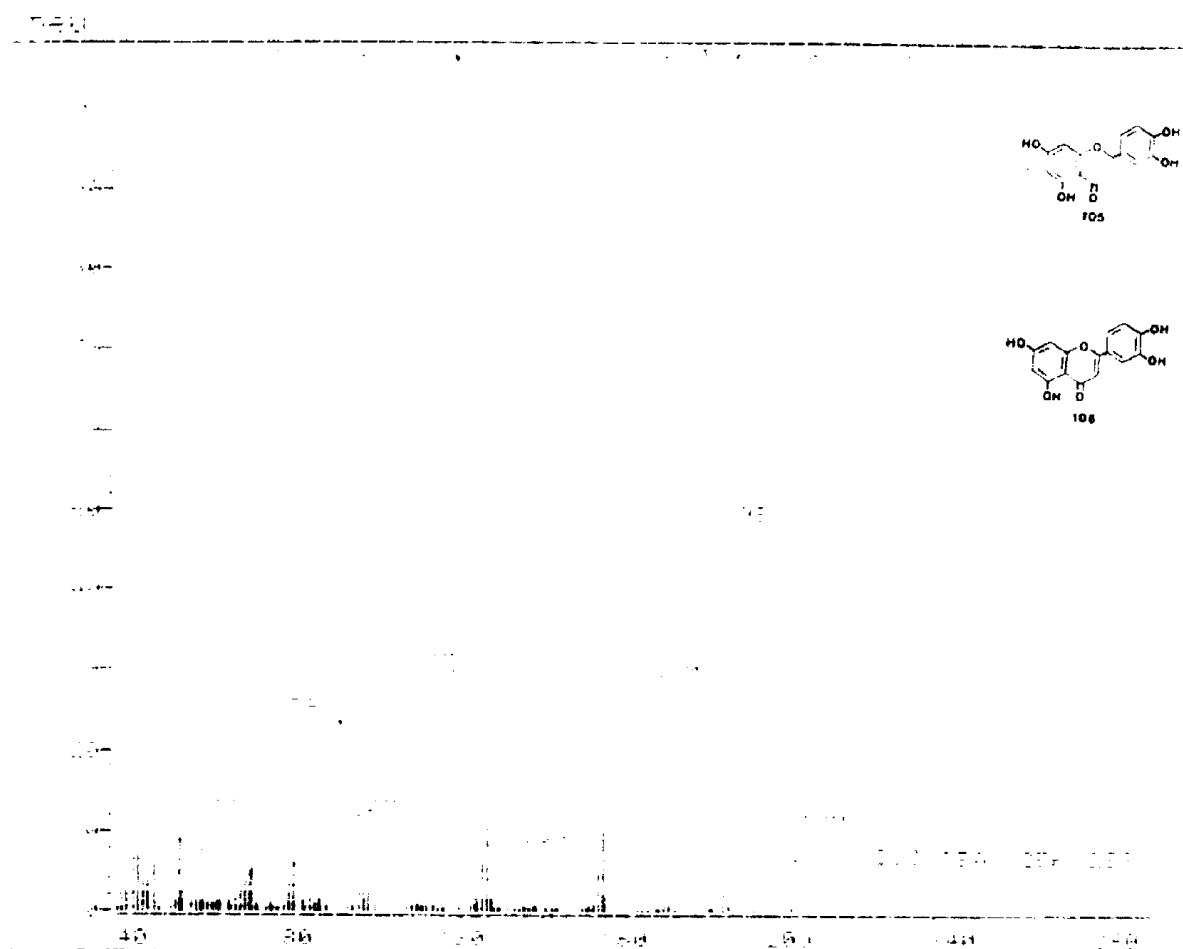


Figura 8 - Espectro de massas de BVFE-22a (105) e BVFE-22b (106).

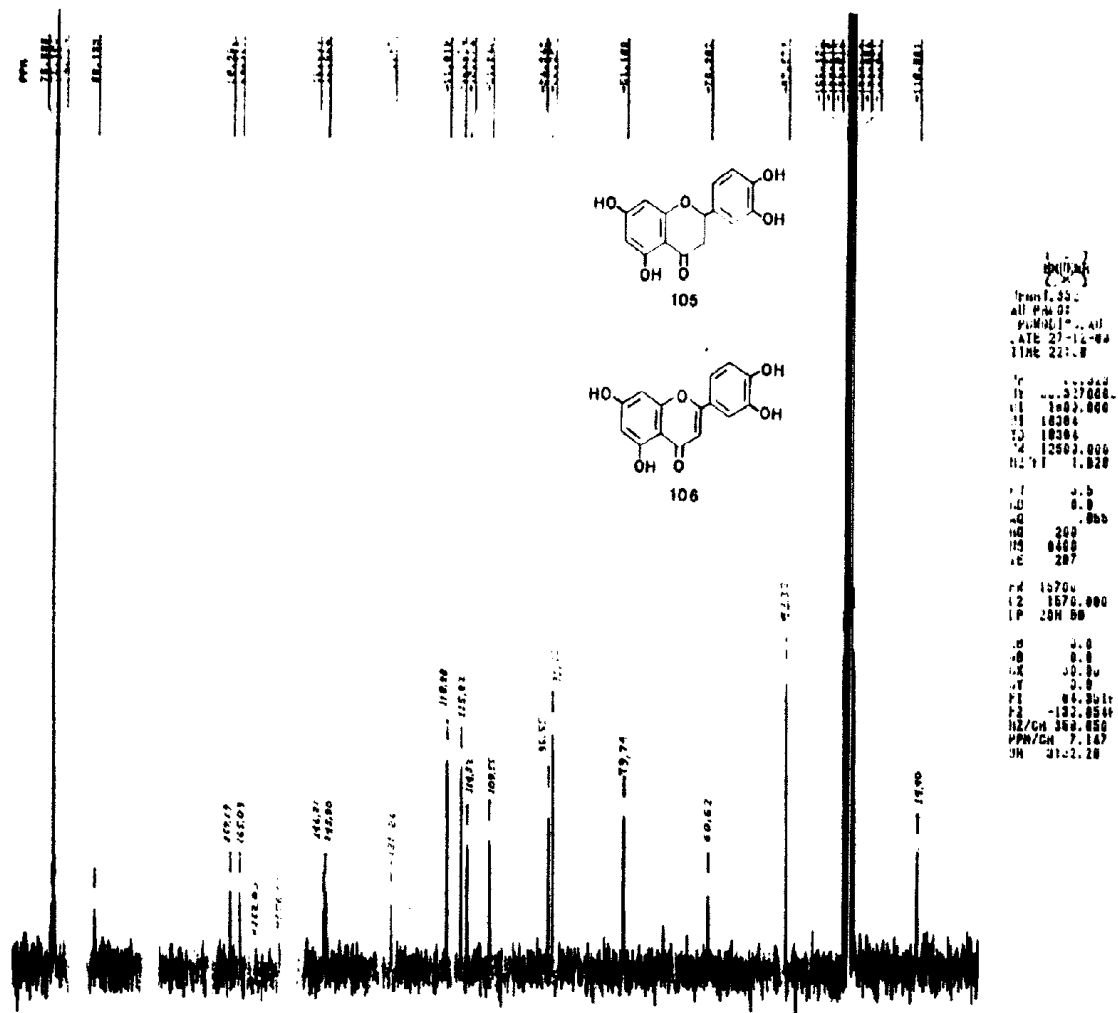


Figura 0 - Espectro de RMN¹³C de BVFE-22a (105) e BVFE-22b (106), totalmente desacoplado, registrado a 50,30 MHz em CD₃COCD₃ e TMS como referência interna.

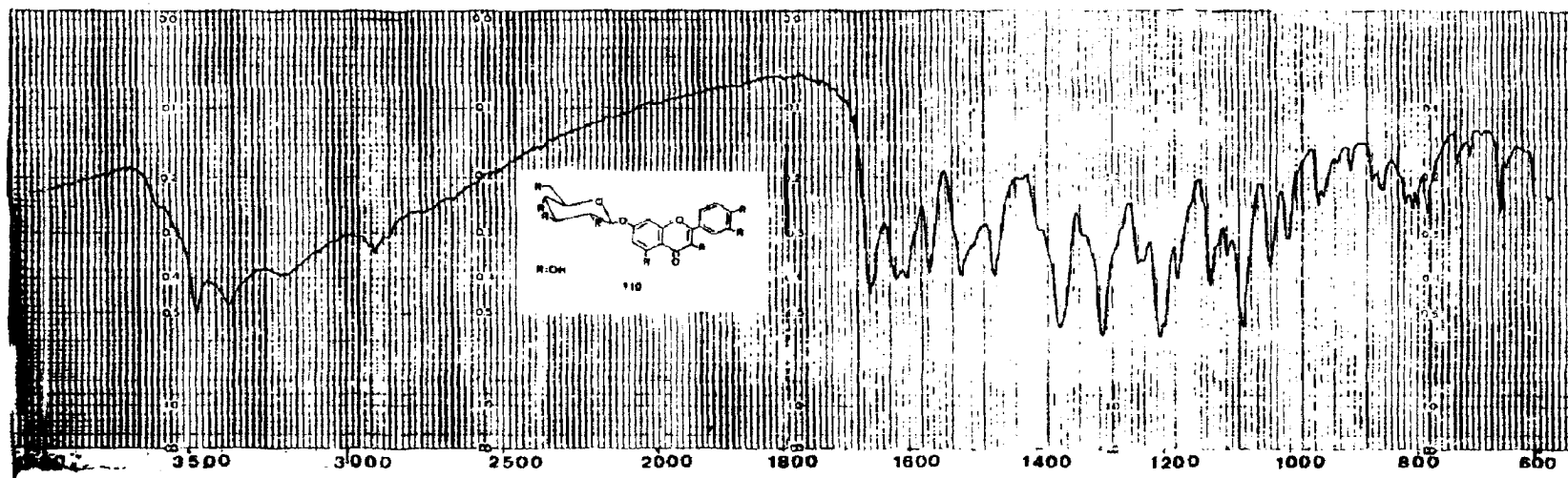


Figura 10 - Espectro IV de BVFE-23 (110), registrado em pastilha de KBr.

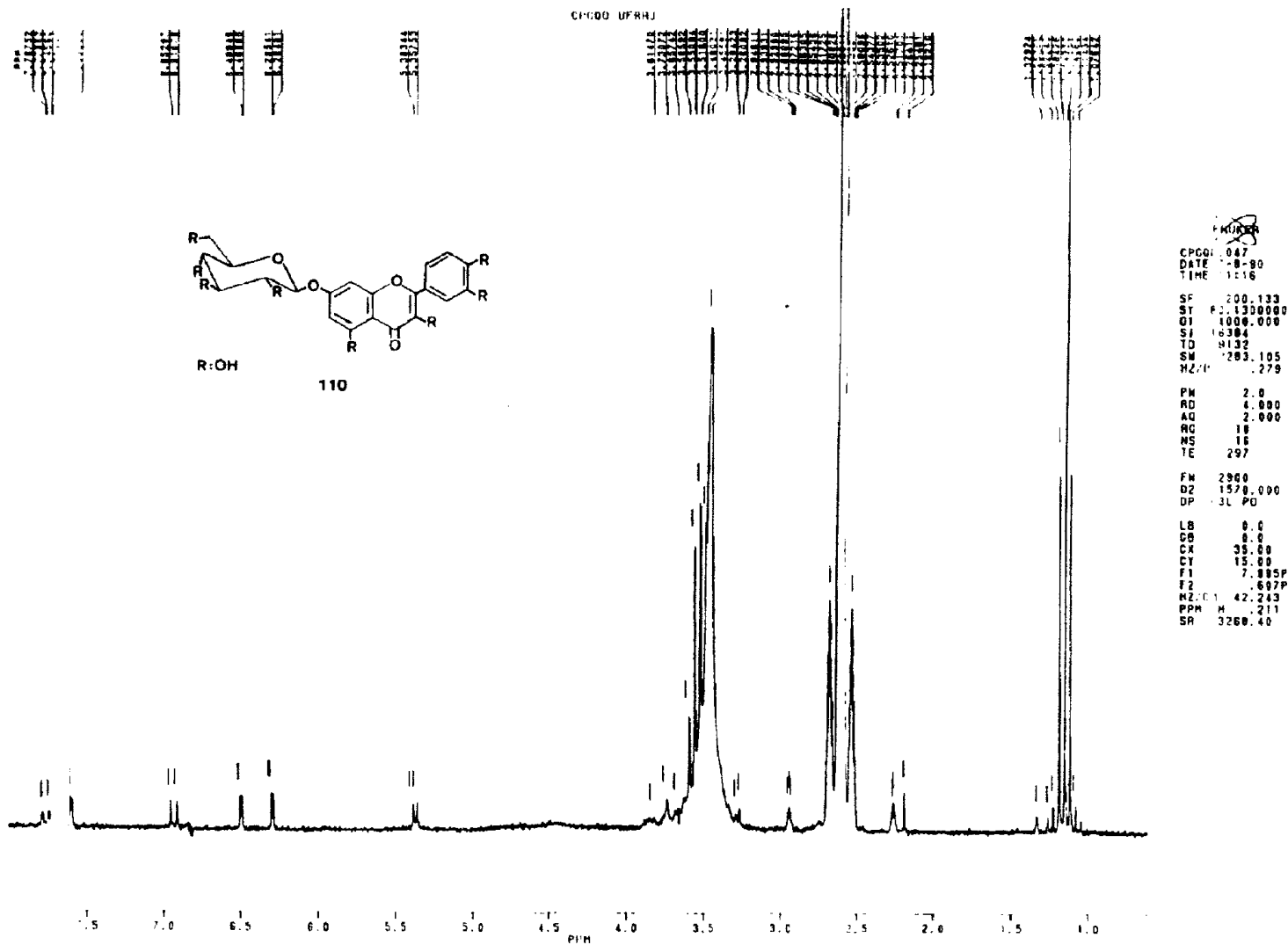


Figura 11 - Espectro de RMN¹H de BVFE-23 (110), registrado a 200,00 MHz em CD₃SOCD₃ e TMS como referência interna.

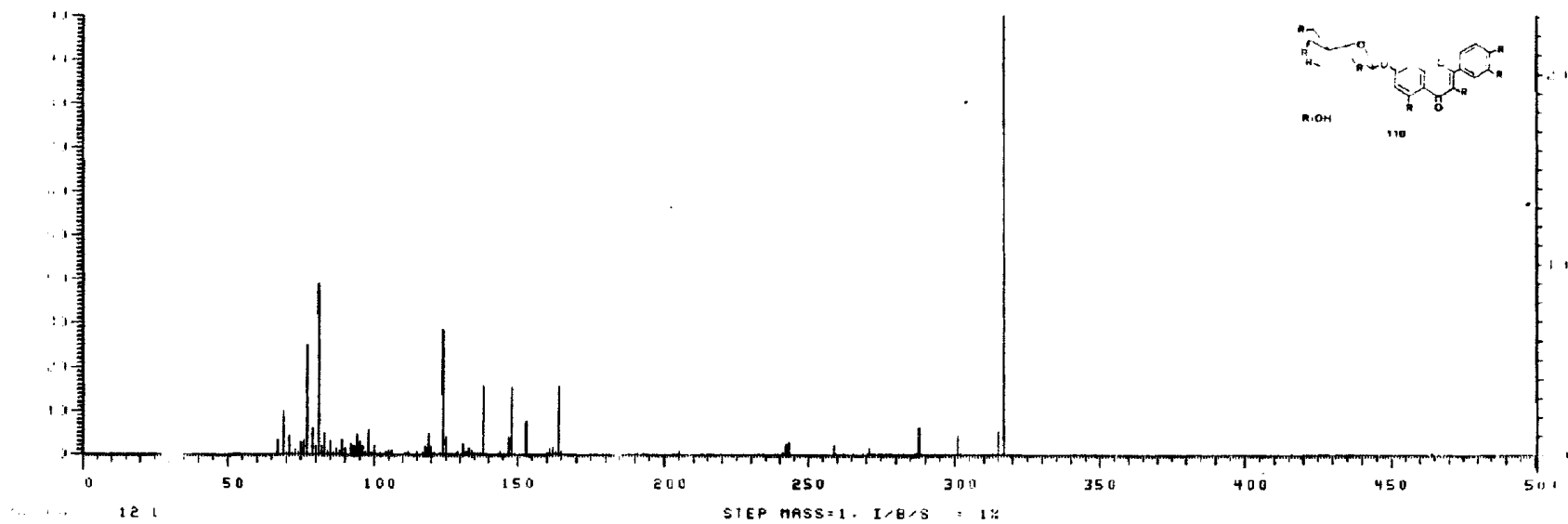


Figura 12 - Espectro de massas de BVFE-23 (110).

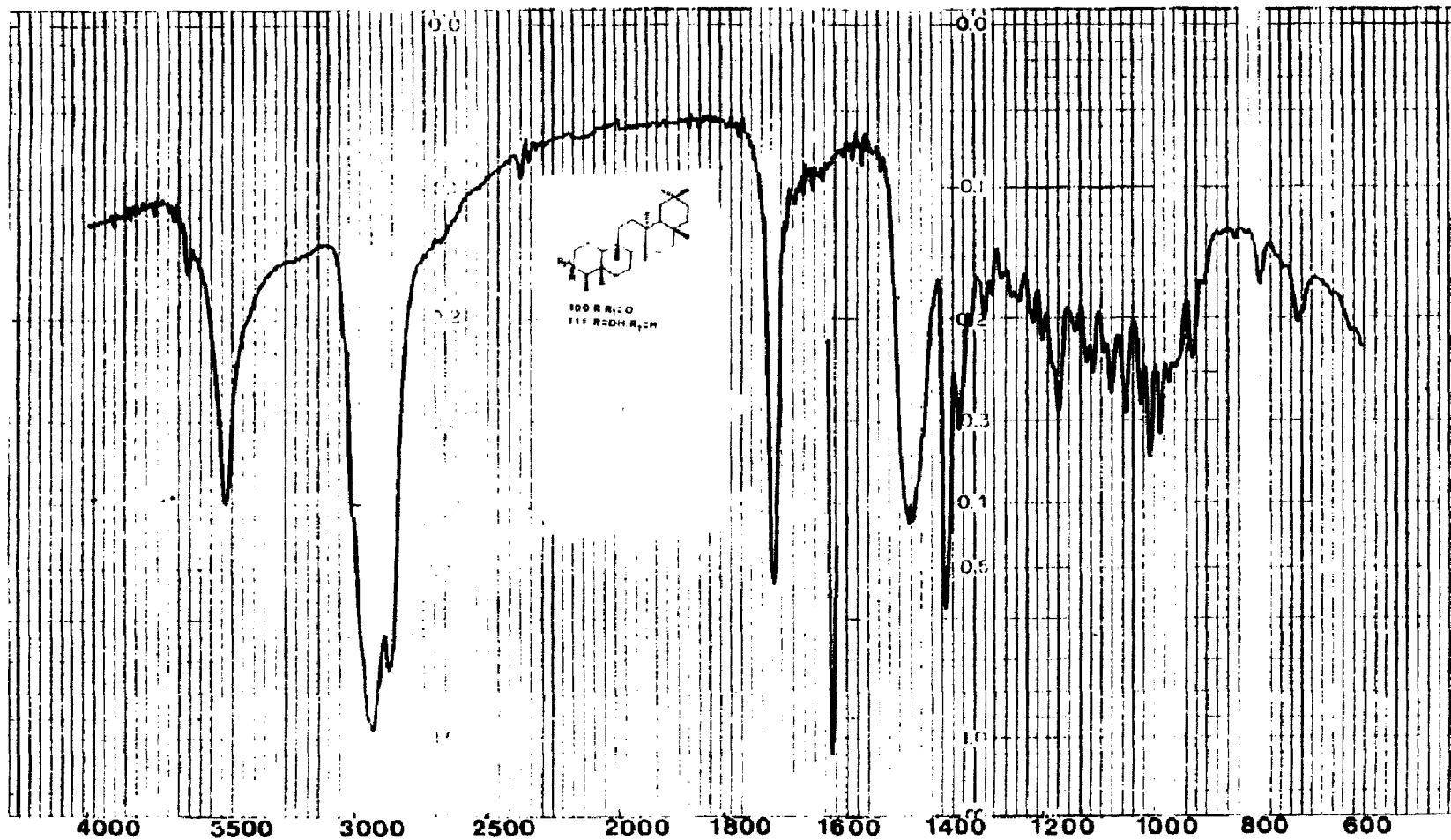


Figura 13 - Espectro IV de STFH-31a (100) e STFH-31b (111), registrado em pastilha de KBr.

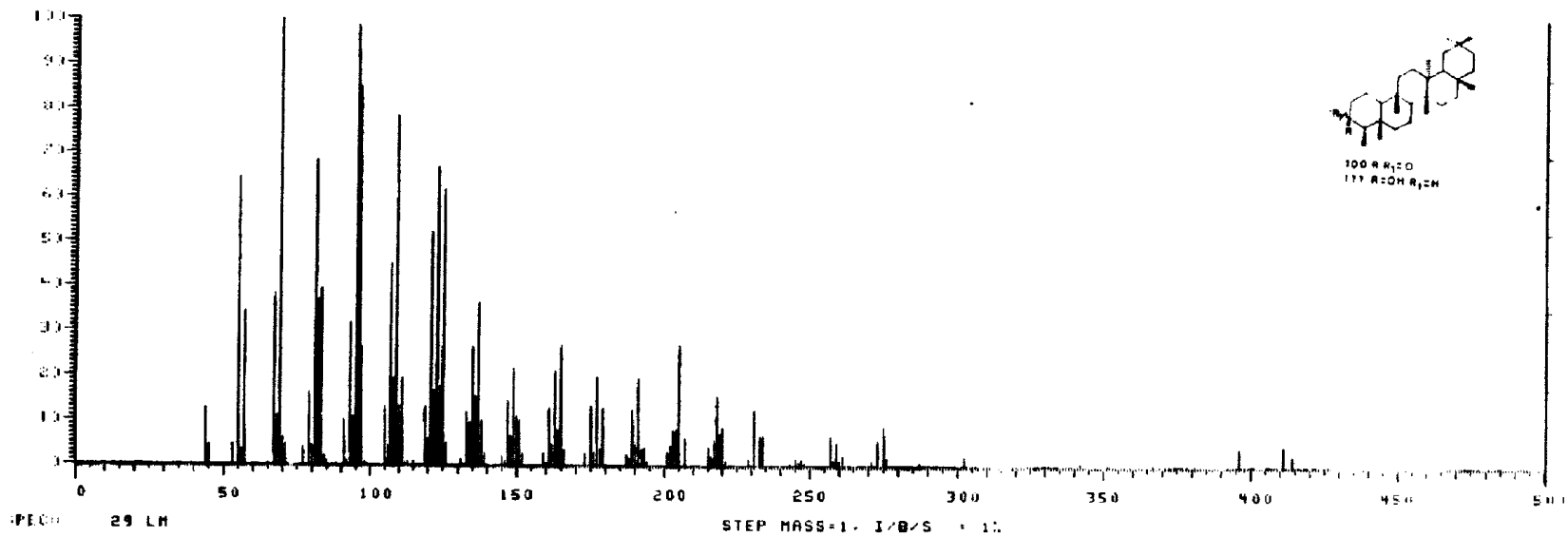


Figura 14 - Espectro de massas de STFH-31a (100) e STFH-31b (111).

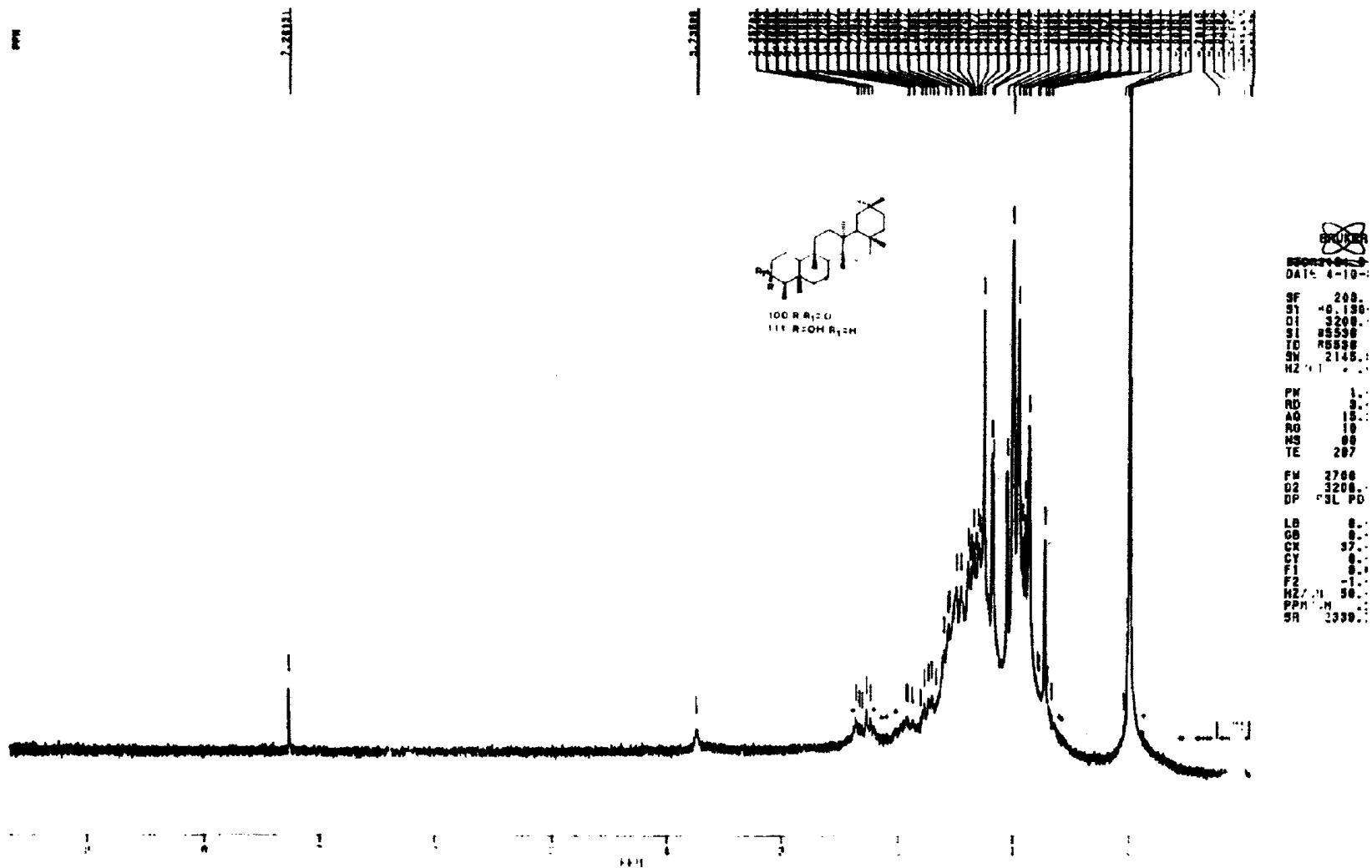


Figura 15 - Espectro de RMN¹H de STFH-31a (100) e STFH-31b (111), registrado a 200,00 MHz em CDCl₃ e TMS como referência interna.

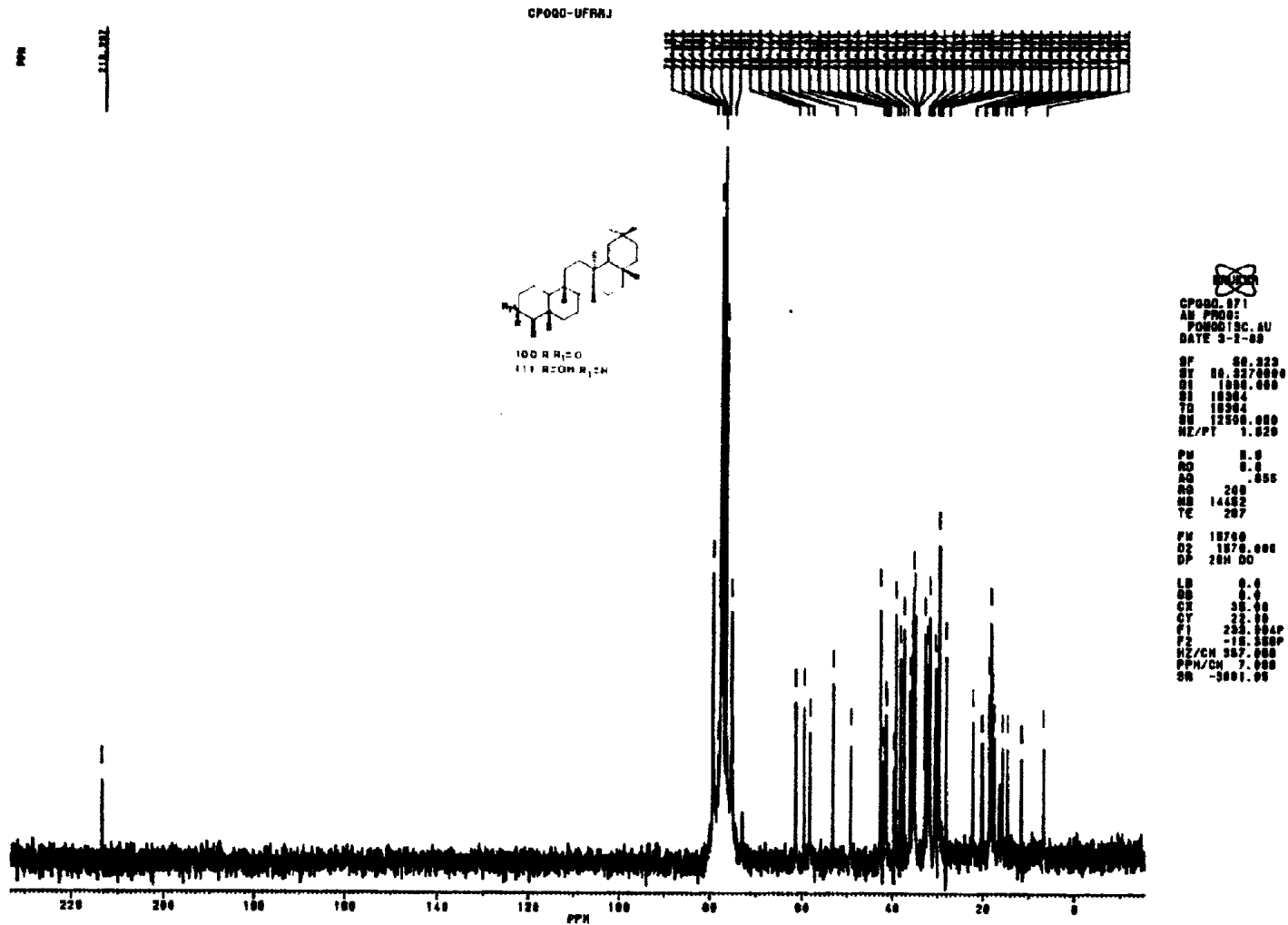


Figura 16 - Espectro de RMN¹³C de STFH-31a (100) e STFH-31b (111), totalmente desacoplado, registrado a 50,30 MHz em CDCl₃ e TMS como referência interna.

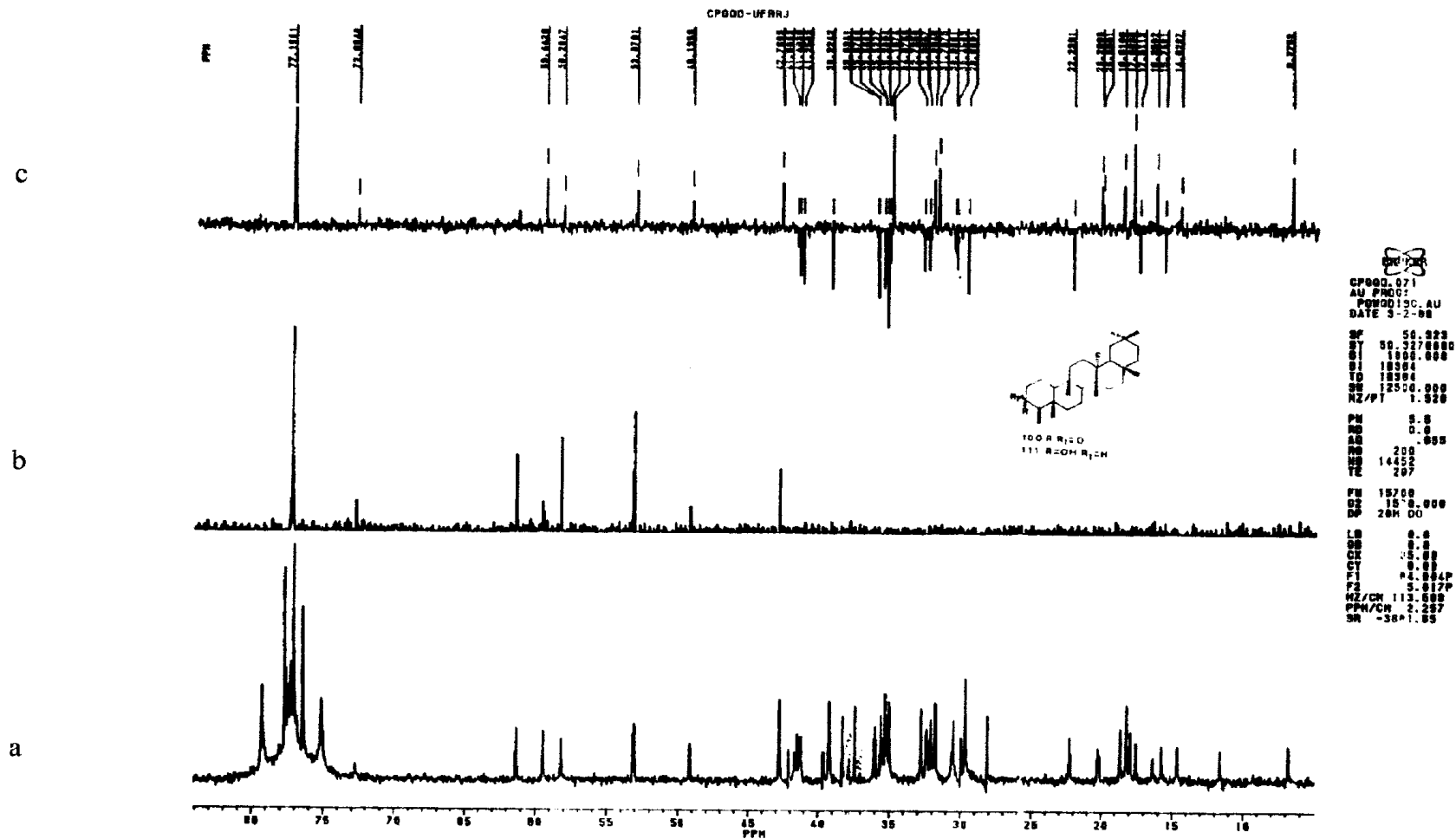


Figura 17 – Espectro de RMN¹³C totalmente desacoplado (a); espectro de RMN¹³C – DEPT -θ=90° (b); espectro de RMN¹³C - DEPT-θ = 135° (c) de STFH-31a (100) e STFH-31b (111), registrado a 50,30 Mhz em CDCl₃ e TMS como referência interna.

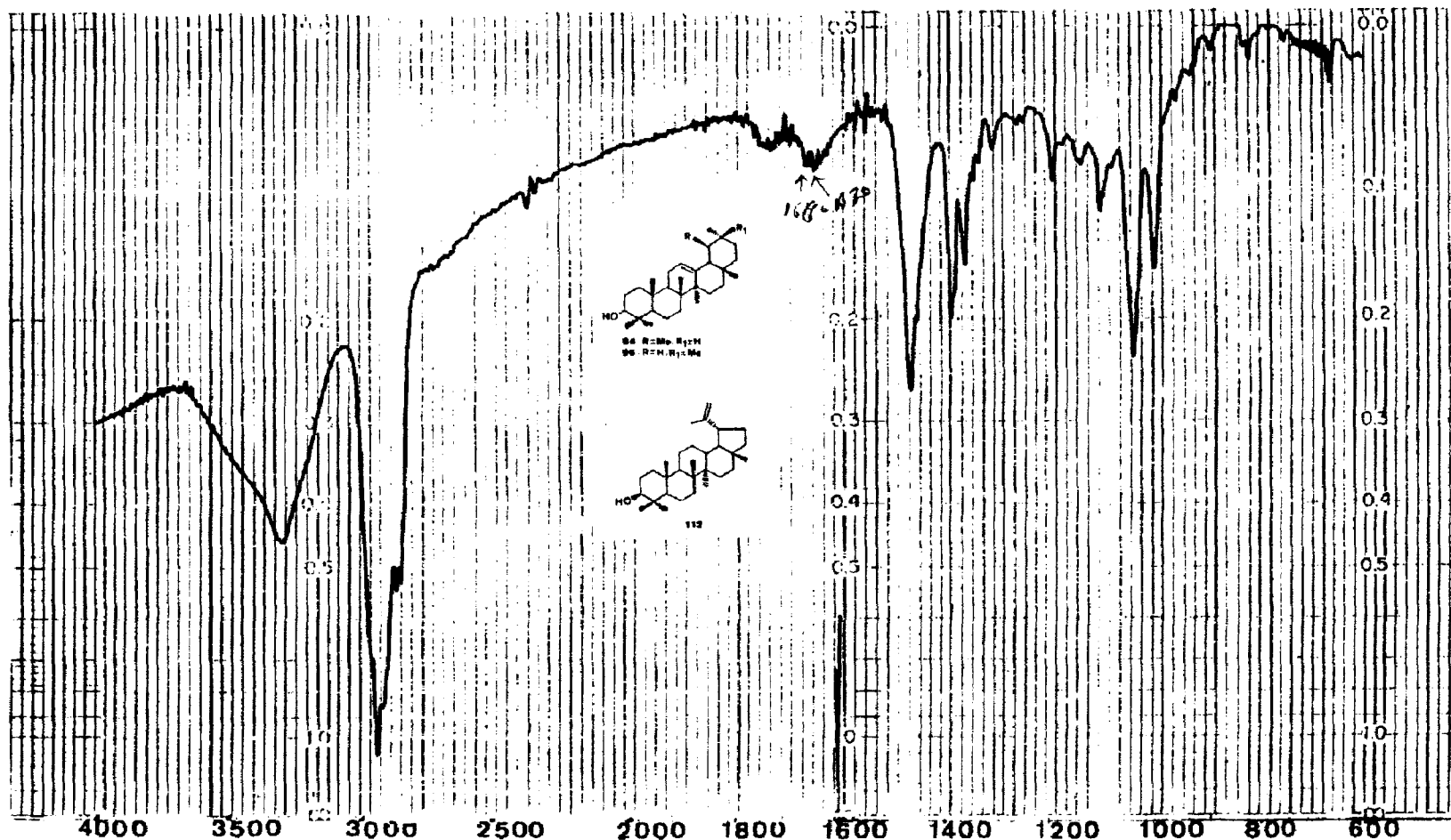


Figura 18 - Espectro IV de STFH-32a (94), STFH-32b (96) e STFH-32c (112), registrado em pastilha de KBr.

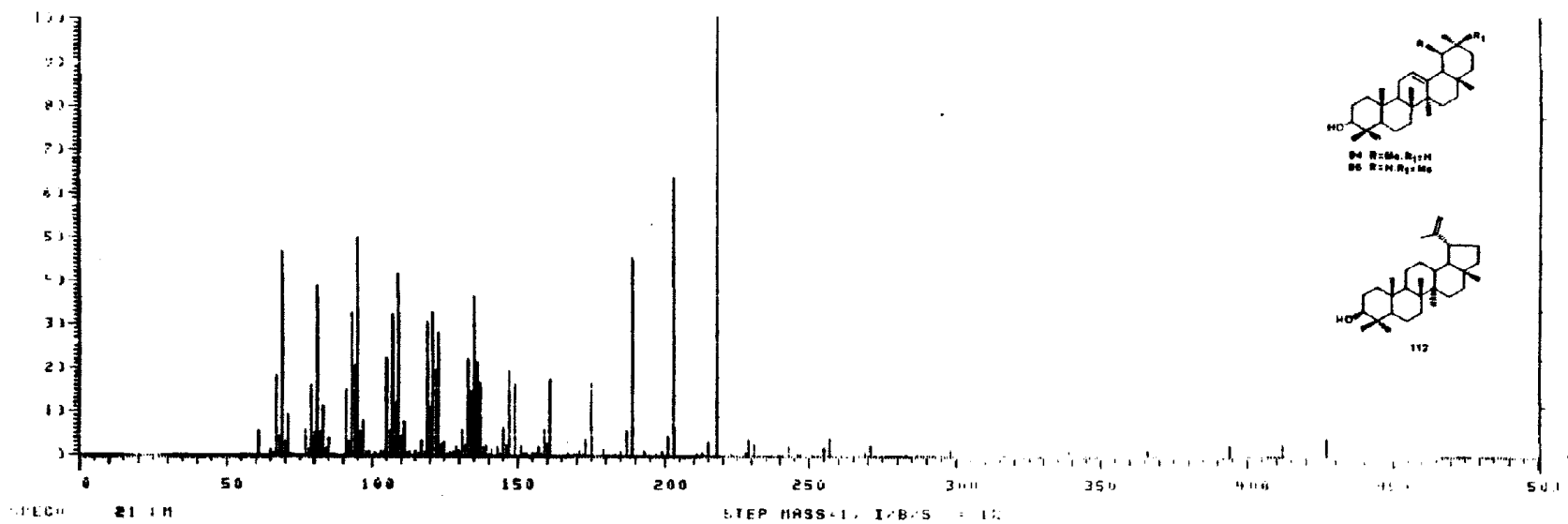
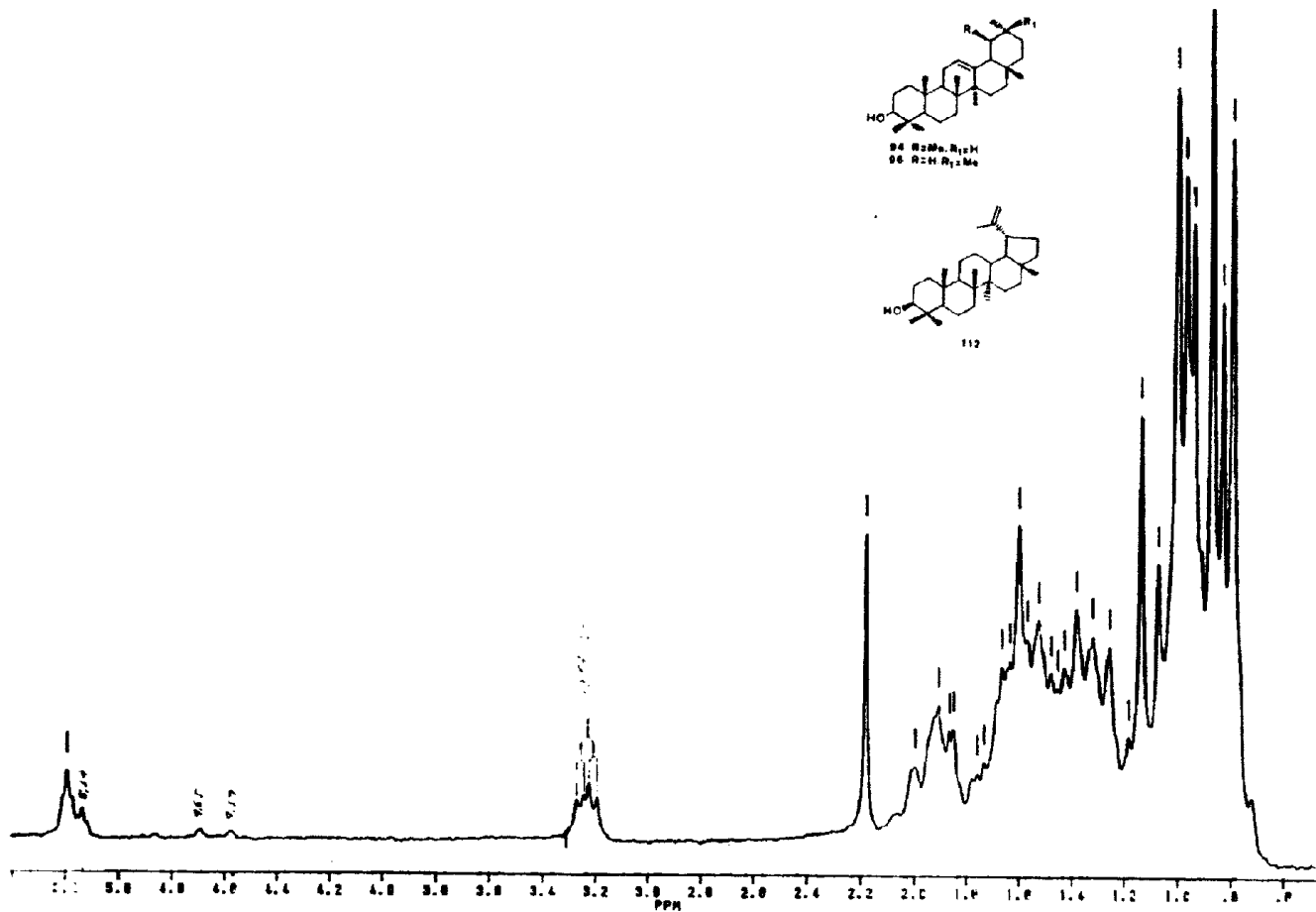
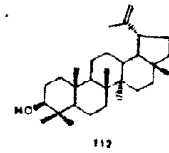
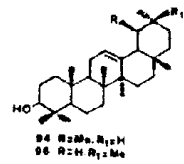


Figura 10 - Espectro de massas de STFH-32a (04), STFH-32b (06) e STFH-32c (112).

PPM
8.10000

8.10000
8.09999
8.09998
8.09997
8.09996
8.09995
8.09994
8.09993
8.09992
8.09991
8.09990
8.09989
8.09988
8.09987
8.09986
8.09985
8.09984
8.09983
8.09982
8.09981
8.09980
8.09979
8.09978
8.09977
8.09976
8.09975
8.09974
8.09973
8.09972
8.09971
8.09970
8.09969
8.09968
8.09967
8.09966
8.09965
8.09964
8.09963
8.09962
8.09961
8.09960
8.09959
8.09958
8.09957
8.09956
8.09955
8.09954
8.09953
8.09952
8.09951
8.09950
8.09949
8.09948
8.09947
8.09946
8.09945
8.09944
8.09943
8.09942
8.09941
8.09940
8.09939
8.09938
8.09937
8.09936
8.09935
8.09934
8.09933
8.09932
8.09931
8.09930
8.09929
8.09928
8.09927
8.09926
8.09925
8.09924
8.09923
8.09922
8.09921
8.09920
8.09919
8.09918
8.09917
8.09916
8.09915
8.09914
8.09913
8.09912
8.09911
8.09910
8.09909
8.09908
8.09907
8.09906
8.09905
8.09904
8.09903
8.09902
8.09901
8.09900



CP000-04
DATE 27-1-90

SP 200.152
SI 80.1300000
S1 2000.000
SI 15884
TD 6868
SU 1778.300
HZ/PT .217

PH 2.0
AD 4.888
AB 1.222
RG 0
RS 0
TE 207

FW 2380
OZ 1876.000
UP 05L P0

LD -1.000
OD .100
CX 35.00
CI 22.00
F1 8.484P
F2
HZ/CH 20.301
PPM/CH .142
SR 2337.04

Figura 20 - Espectro de RMN¹H de STFH-32a (94), STFH-32b (96) e STFH-32c (112), registrado a 200,00 MHz em CDCl₃ e TMS como referência interna.

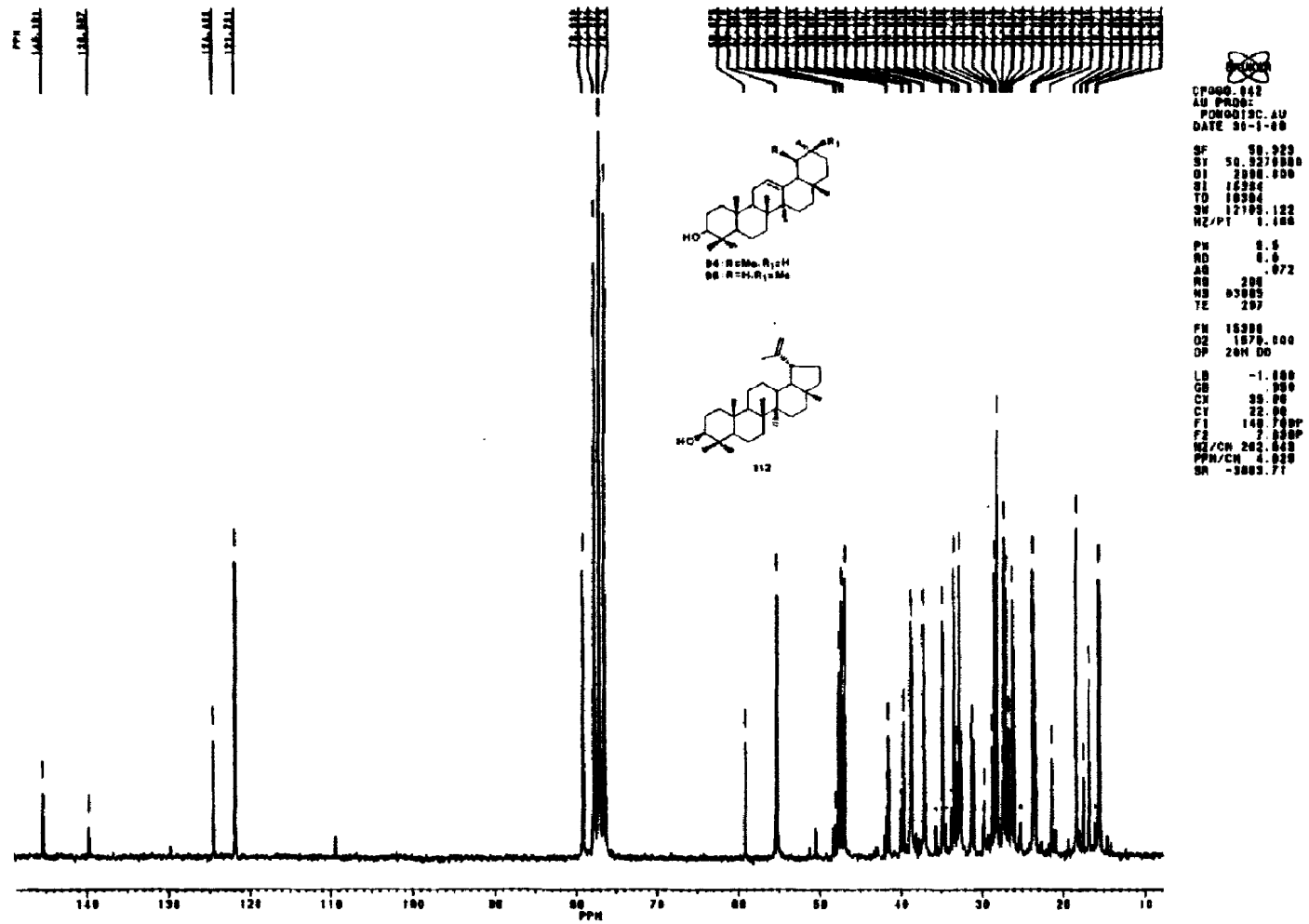


Figura 21 - Espectro de RMN¹³C de STFH-32a (04), STFH-32b (06) e STFH-32c (112), totalmente desacoplado, registrado a 50,30 MHz em CDCl₃ e TMS como referência interna.

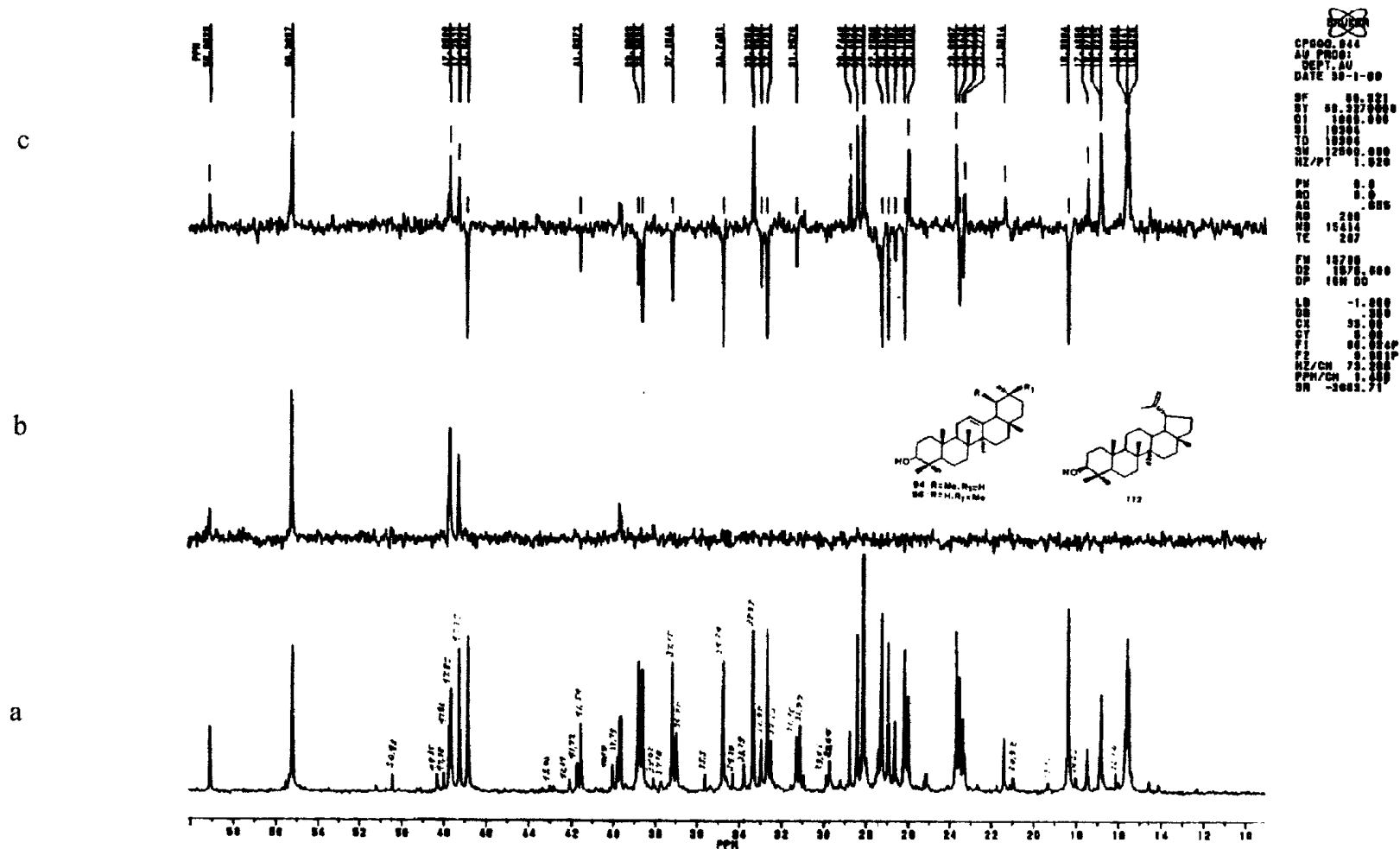


Figura 22 – Espectro de RMN¹³C totalmente desacoplado (a); espectro de RMN¹³C – DEPT - $\theta = 90^\circ$ (b); espectro de RMN¹³C DEPT - $\theta = 135^\circ$ de STFH-32a (94) , STFH-32b (96) e STFH-32c (112) registrado a 50,30 Mhz em CDCl₃ e TMS como referência interna.

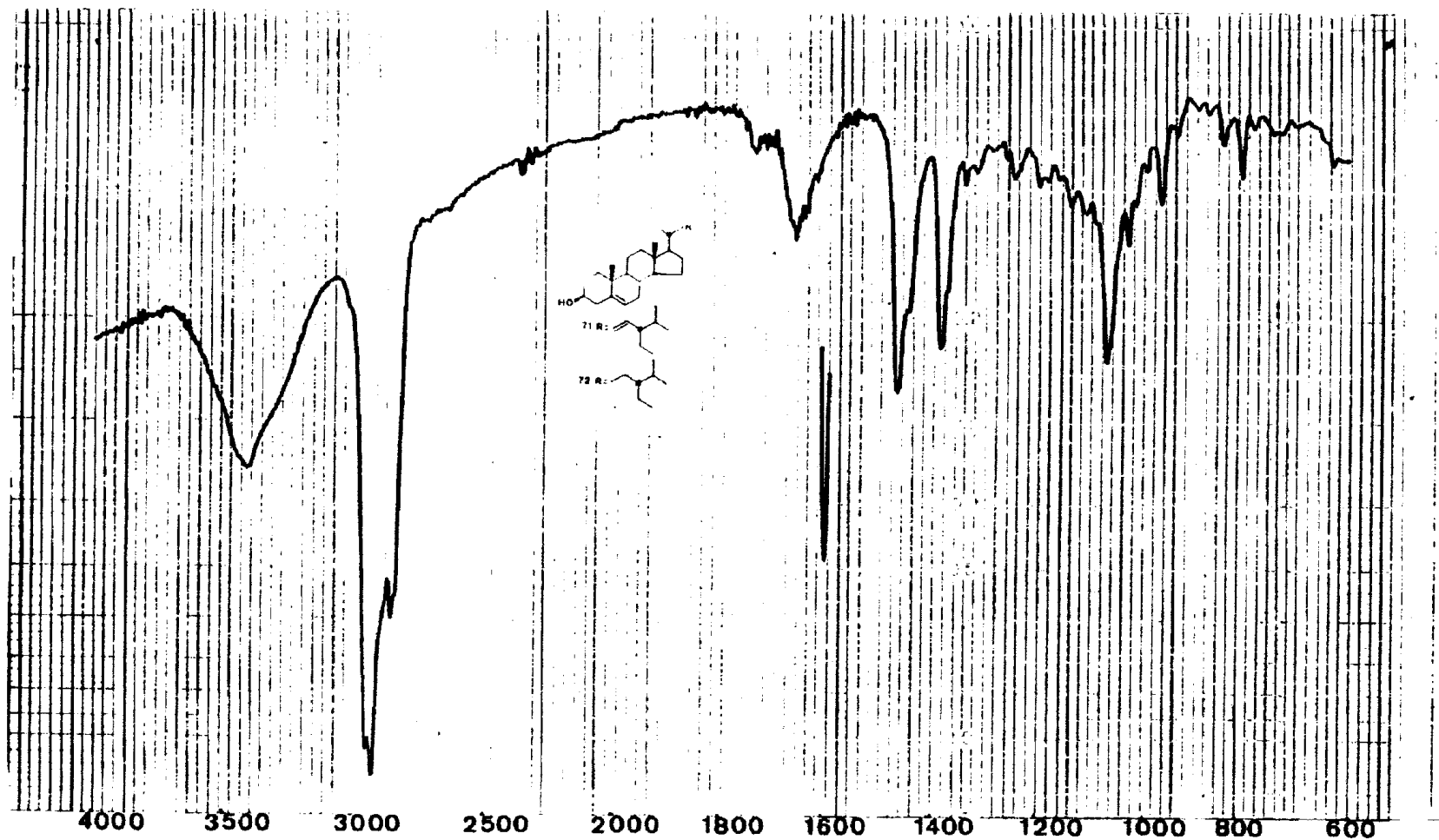


Figura 23 - Espectro IV de STFH-33 (71 e 72), registrado em pastilha de KBr.

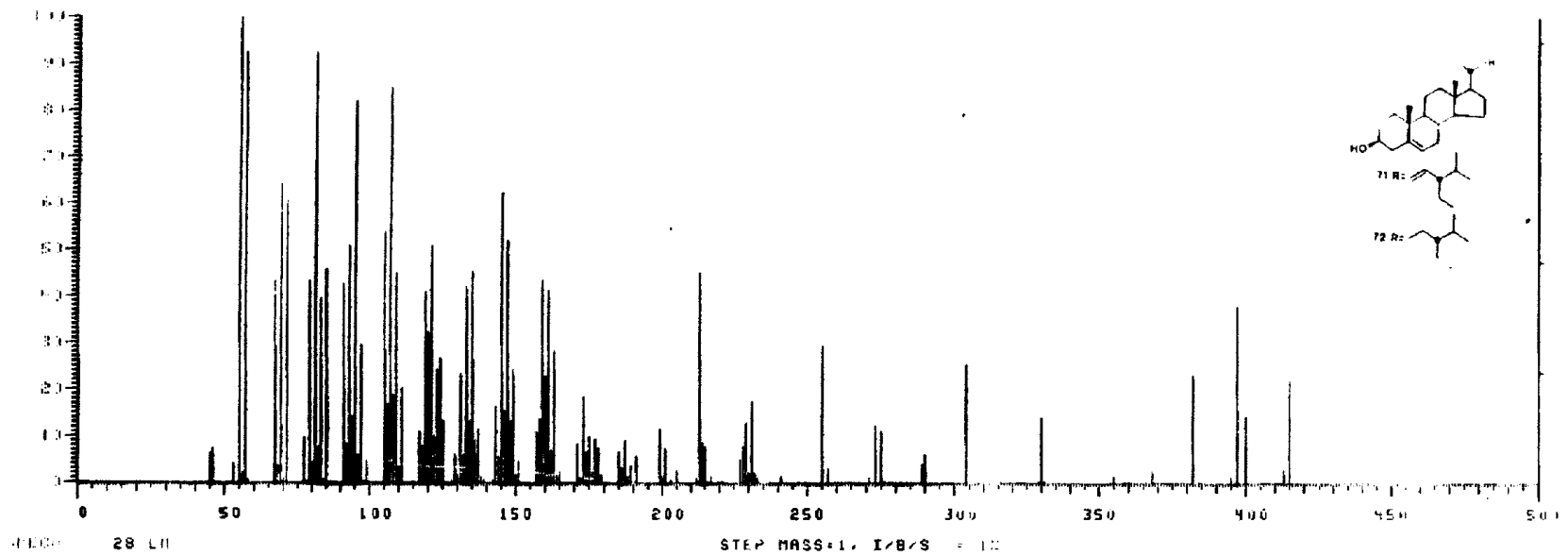


Figura 24 - Espectro de massas de STFH-33 (71 e 72).

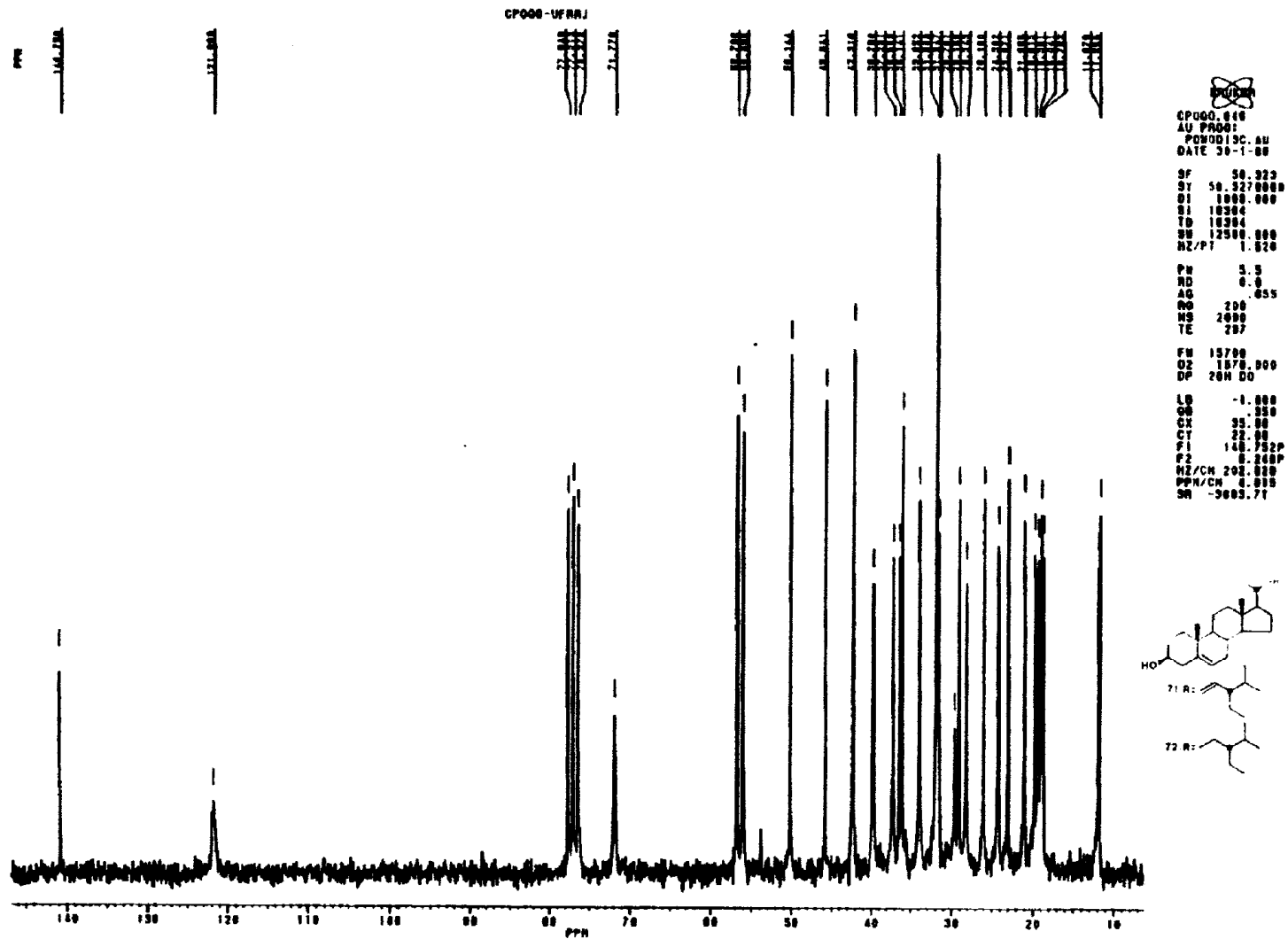


Figura 25 - Espectro de RMN¹³C de STFH-33 (71 e 72), totalmente desacoplado, registrado a 50,30 MHz em CDCl₃ e TMS como referência interna.

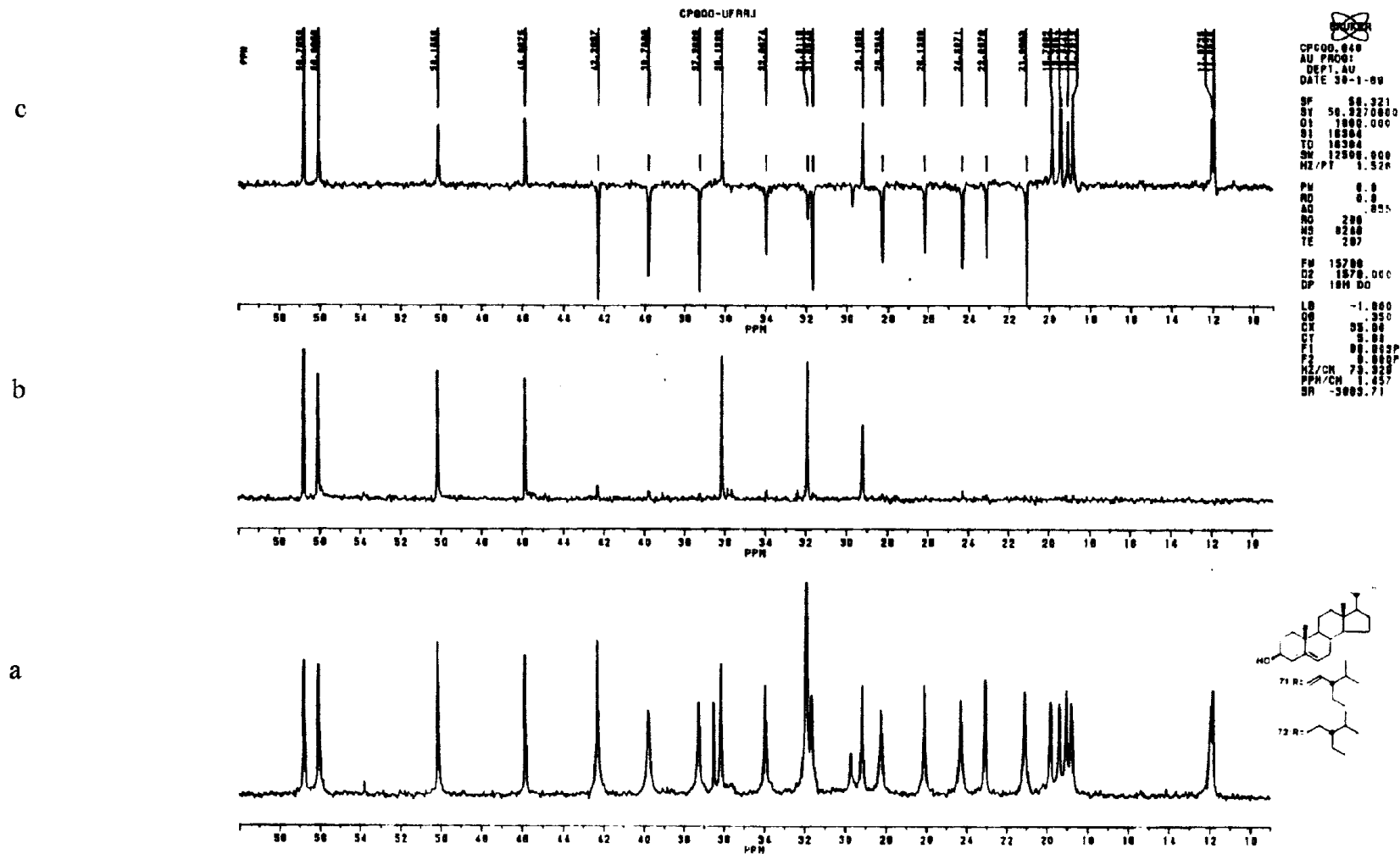


Figura 26 – Espectro de RMN¹³C totalmente desacoplado (a); espectro de RMN¹³C – DEPT - $\theta = 90^\circ$ (b); espectro de RMN¹³C DEPT - $\theta = 135^\circ$ de STFH-32a (94), STFH-32b (96) e STFH-32c (112) registrado a 50,30 Mhz em CDCl₃ e TMS como referência interna.

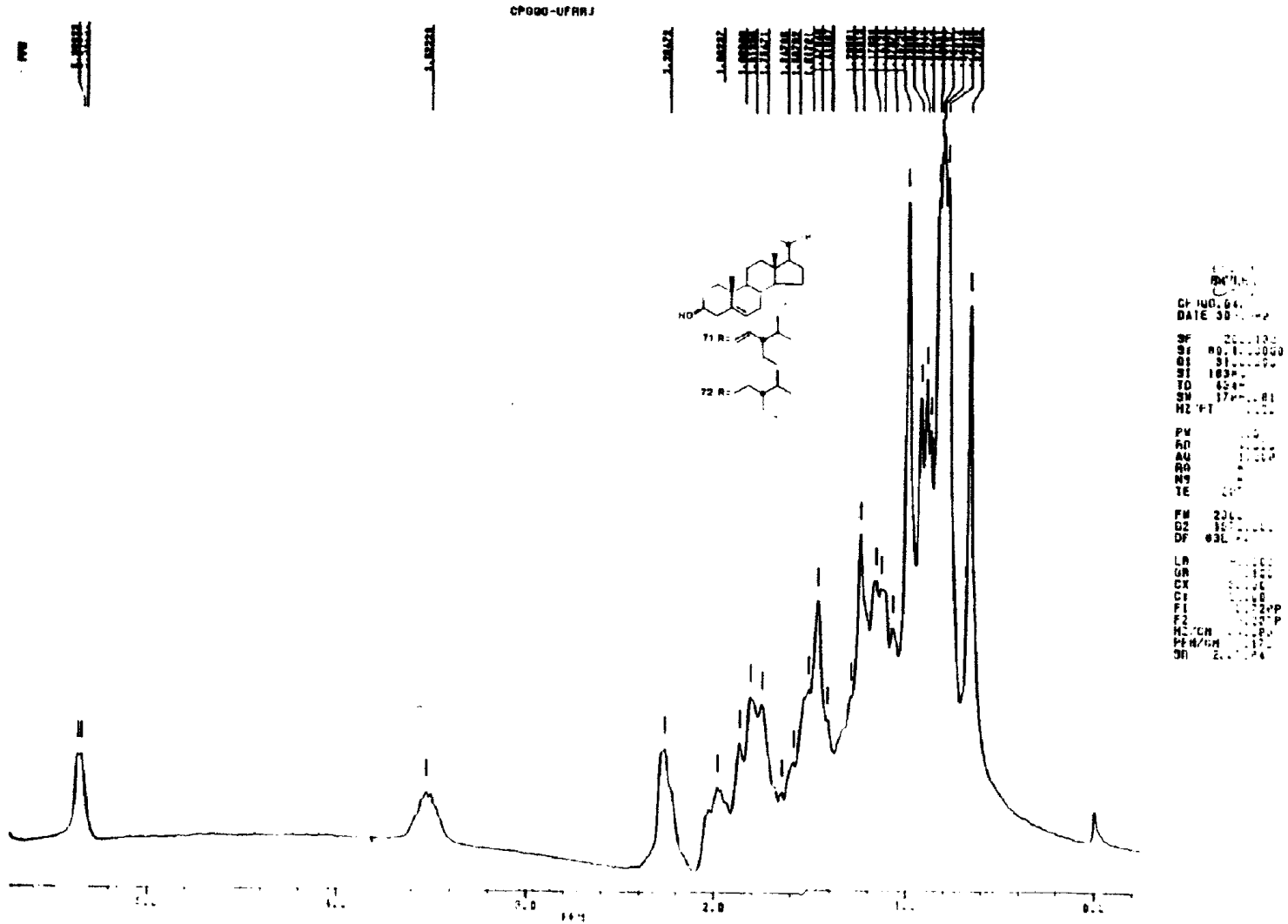


Figura 27 - Espectro de RMN¹H de STFH-93 (71 e 72), registrado a 200,00 MHz em CDCl₃ e TMS como referência interna.

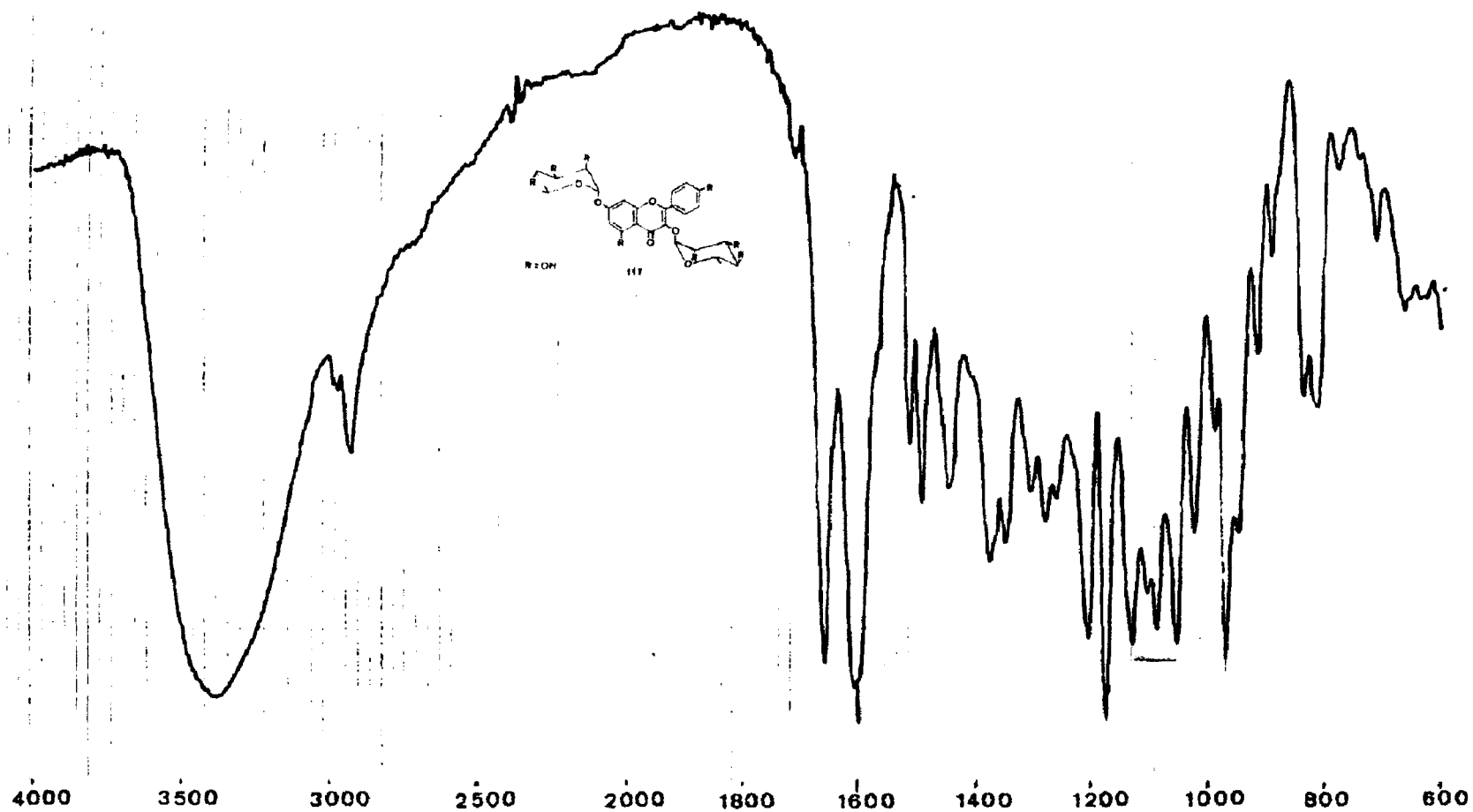
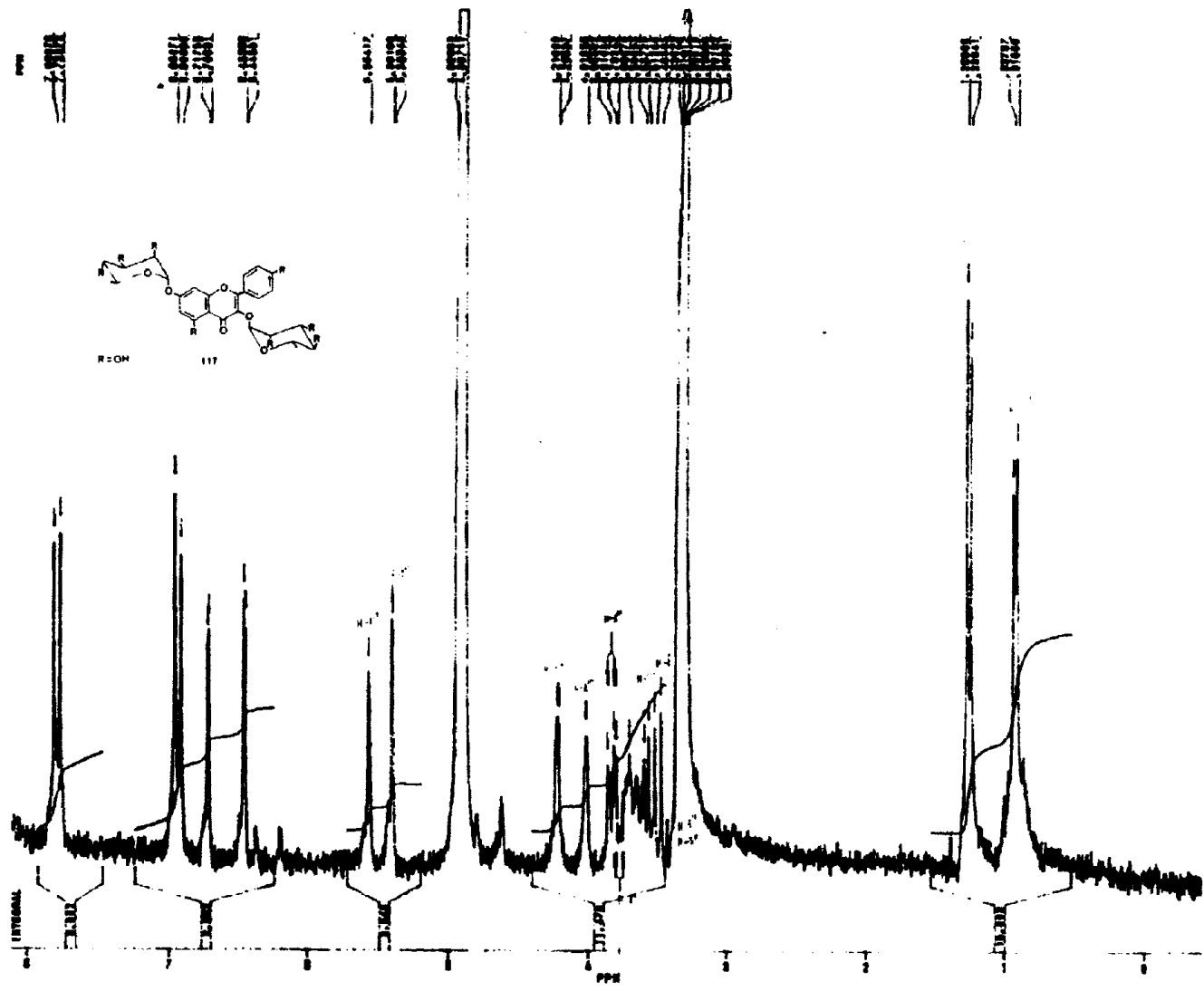


Figura 28 - Espectro IV de STFE-32 (117), registrado em pastilha de KBr.





 UFSCAR, 231
 DATE 26-12-88
 TIME 18:14
 SP 200.133
 Q1 3000.000
 Q1 10000
 SW 1700.405
 HZ/PT .200
 PH 2.0
 RD 0.000
 AR 1.274
 RB 10
 ND 0
 Q2 1578.208
 DP 832.00
 F1 0.111P
 F2 -.457P
 HZ/CH 40.718
 PPM/CH .343

Figura 29 - Espectro de RMN¹H de STFE-32 (117), registrado a 200,00 MHz em MeOD e TMS como referência interna.

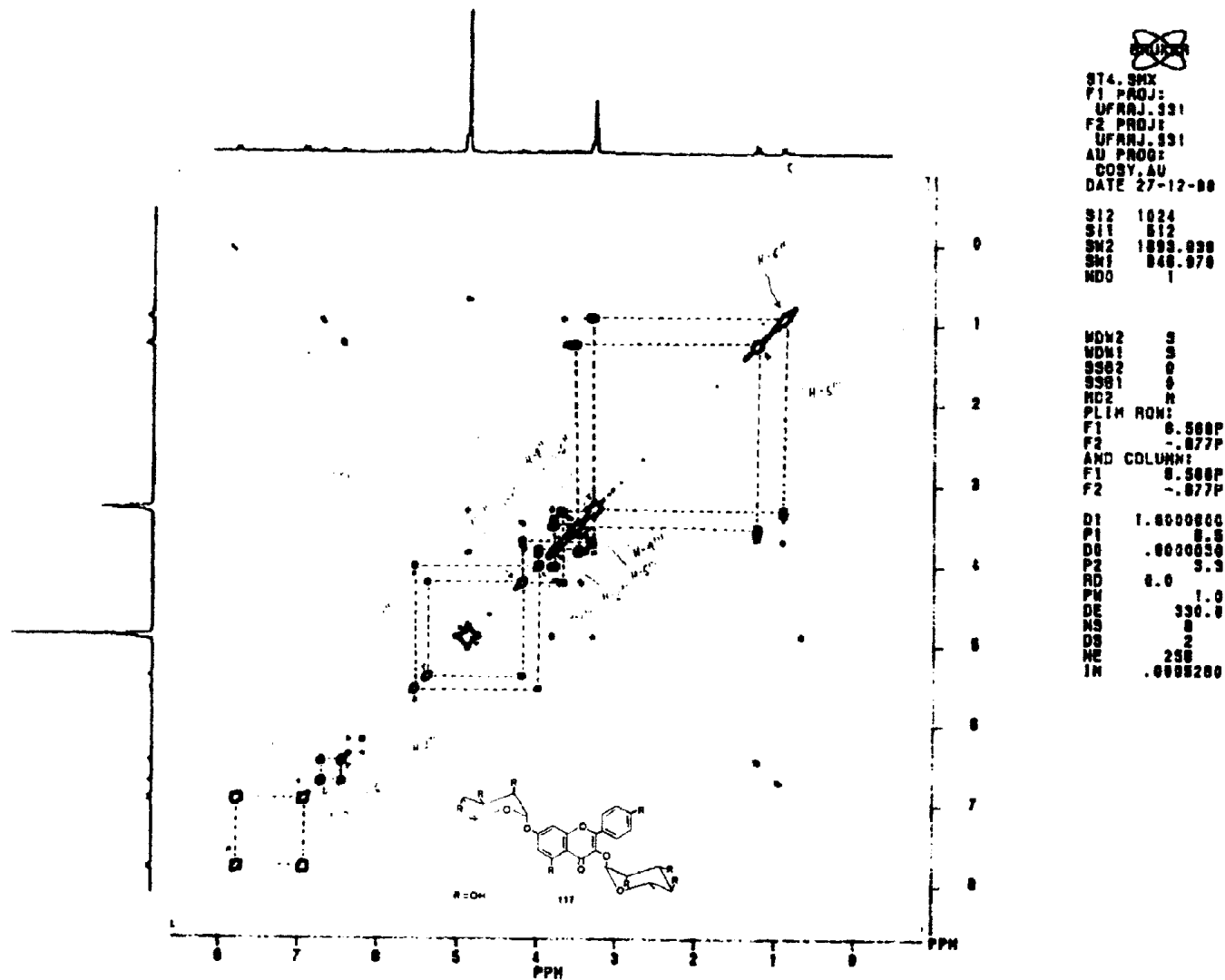


Figura 30 - Correlação homonuclear-bidimensional ($^1\text{H} \times ^1\text{H}$ -HOMOCOSY) de STFE-32 (117), registrada a 200,00 MHz em MeOD e TMS como referência interna.

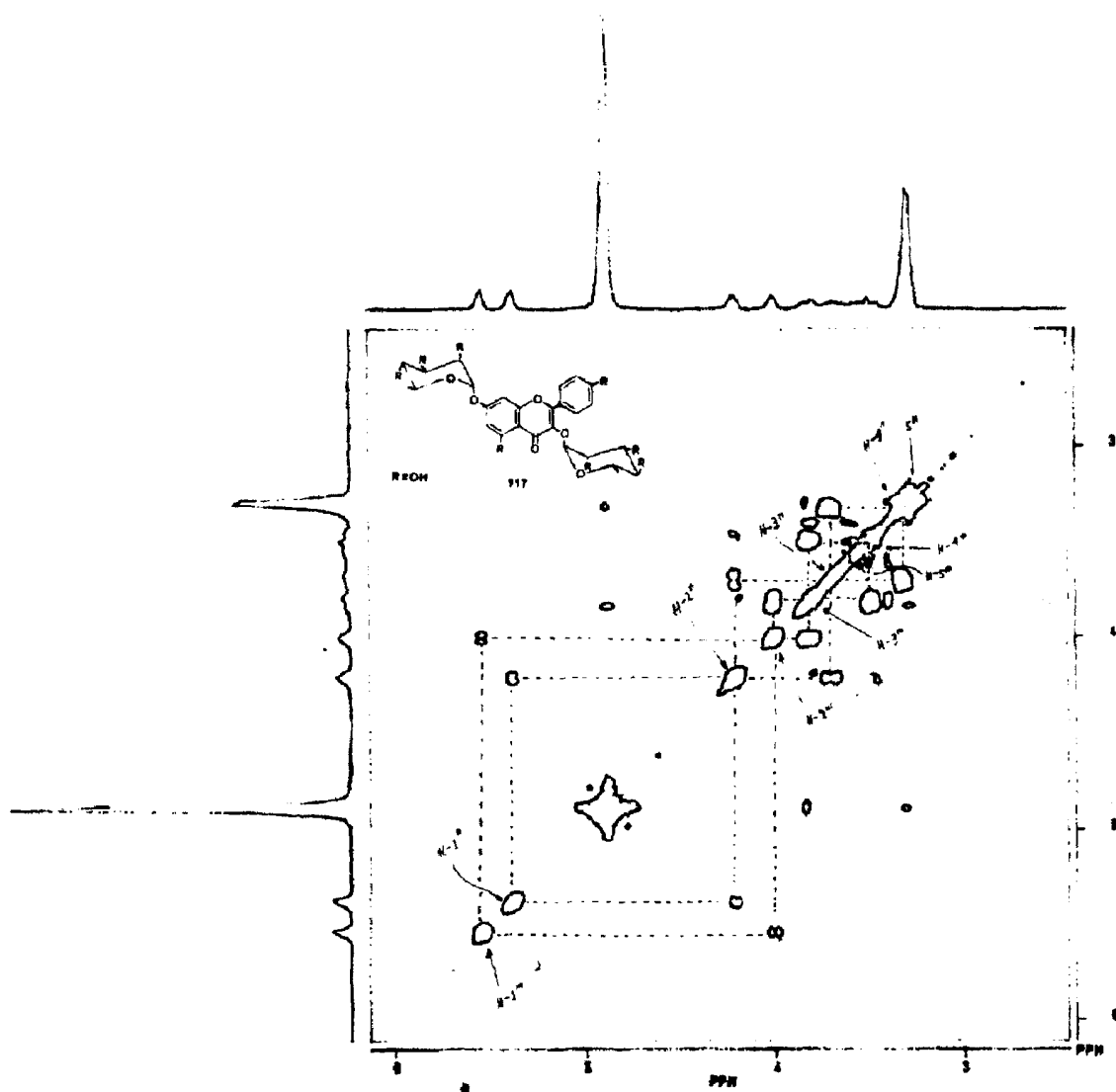


Figura 30a - Expansão da faixa de 3,00 a 6,00 ppm correspondente ao espectro da Figura 30.

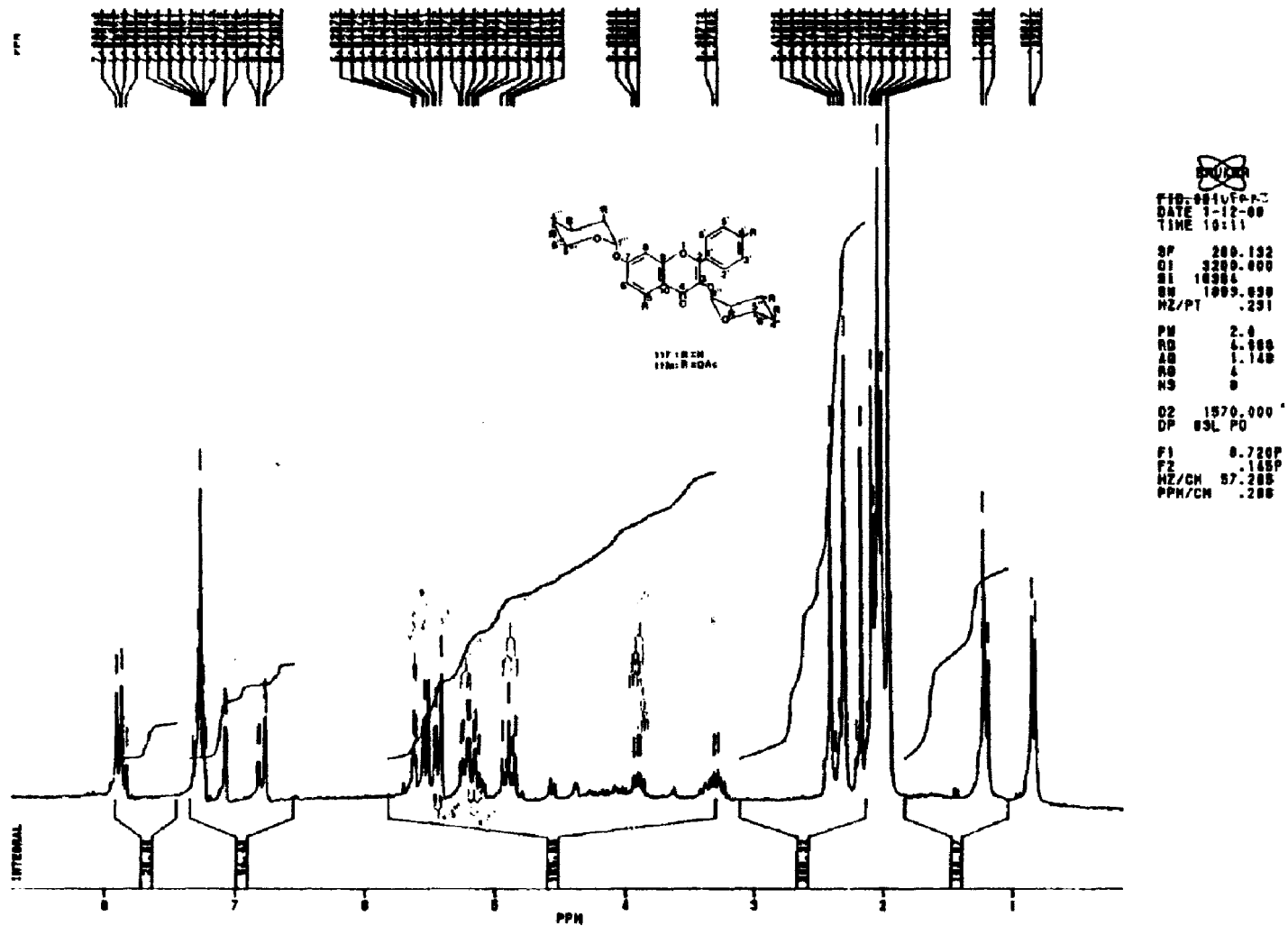


Figura 31 - Espectro de RMN¹H de STFE-32Ac (117a), registrado a 200,00 MHz em CDCl₃ e TMS como referência interna.

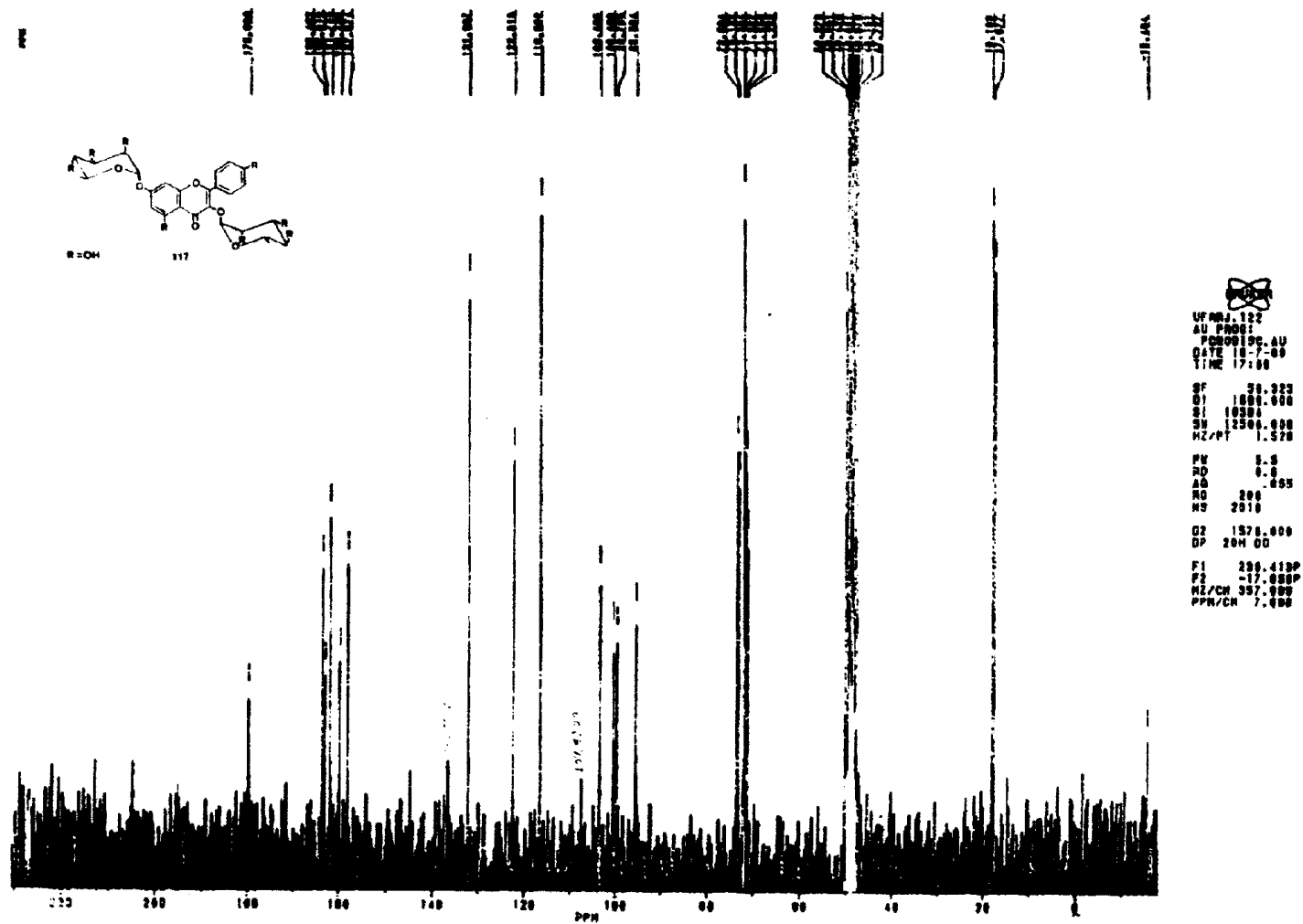


Figura 32 - Espectro de RMN^{13}C de STFE-32 (117), totalmente desacoplado, registrado a 50,30 MHz em MeOD e TMS como referência interna.

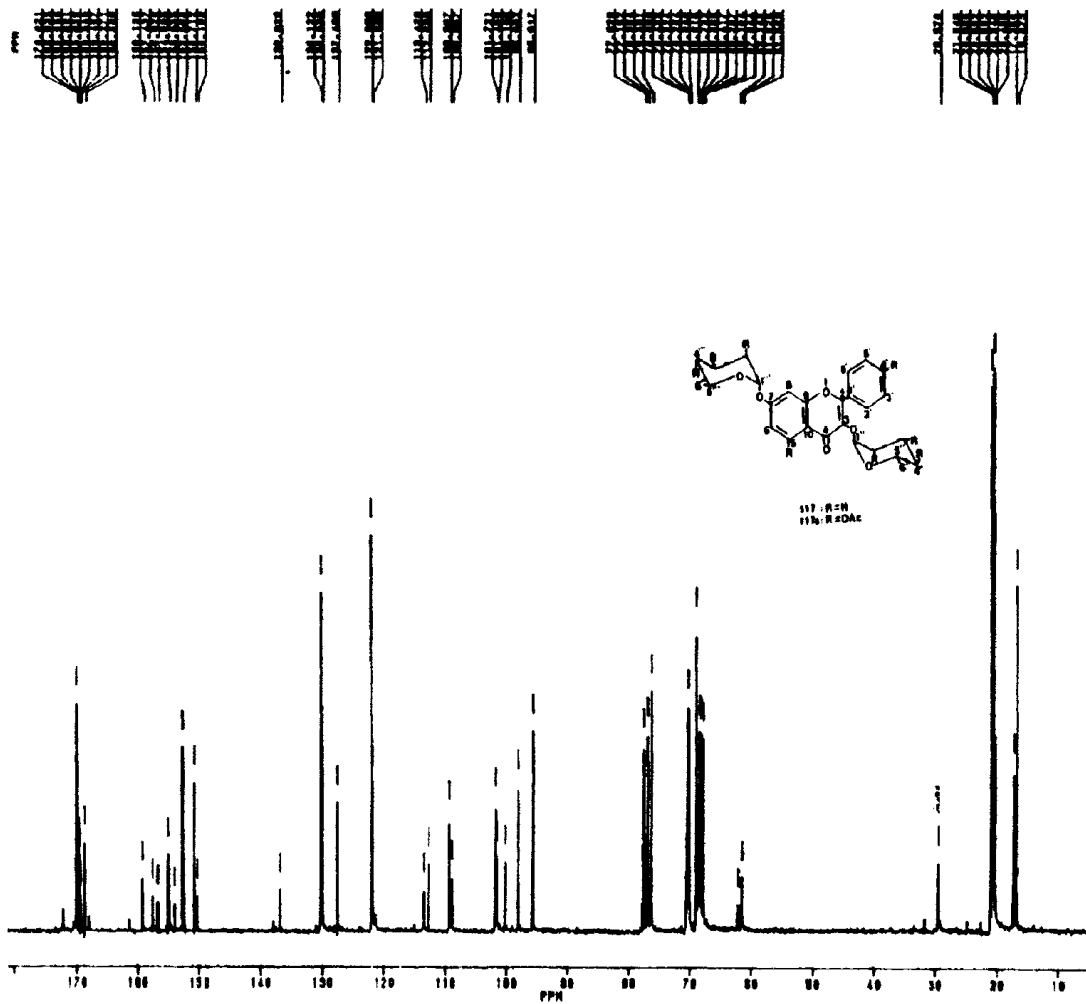


Figura 33 - Espectro de RMN¹³C de STFE-32Ac (117a), totalmente desacoplado, registrado a 50,30 MHz em CDCl₃ e TMS como referência interna.

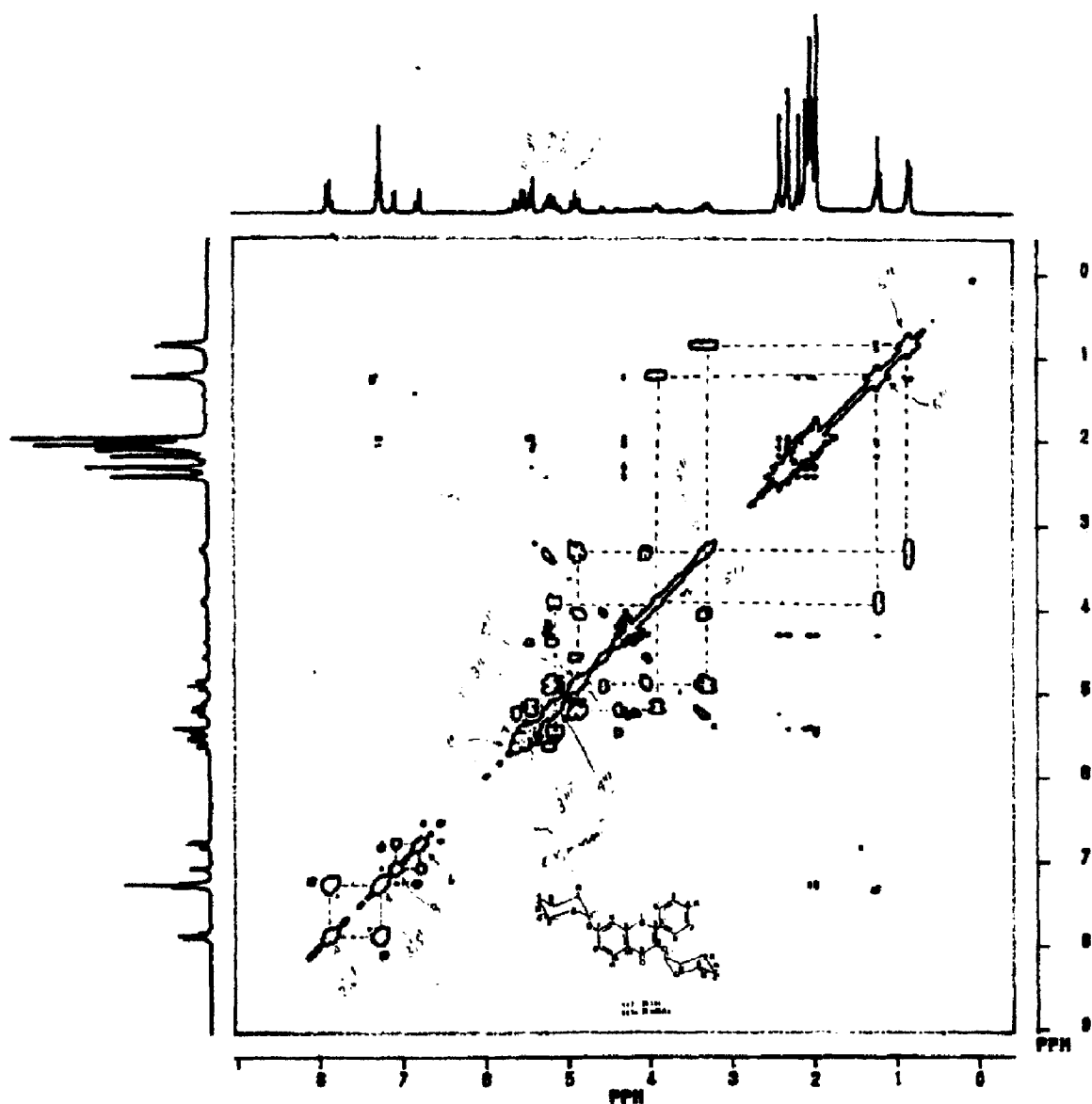


Figura 34 - Correlação homonuclear-bidimensional ($^1\text{H} \times ^1\text{H}$ -HOMOCOSY) de STFE-32Ac (117a), registrada a 200,00 MHz em CDCl_3 e TMS como referência interna.

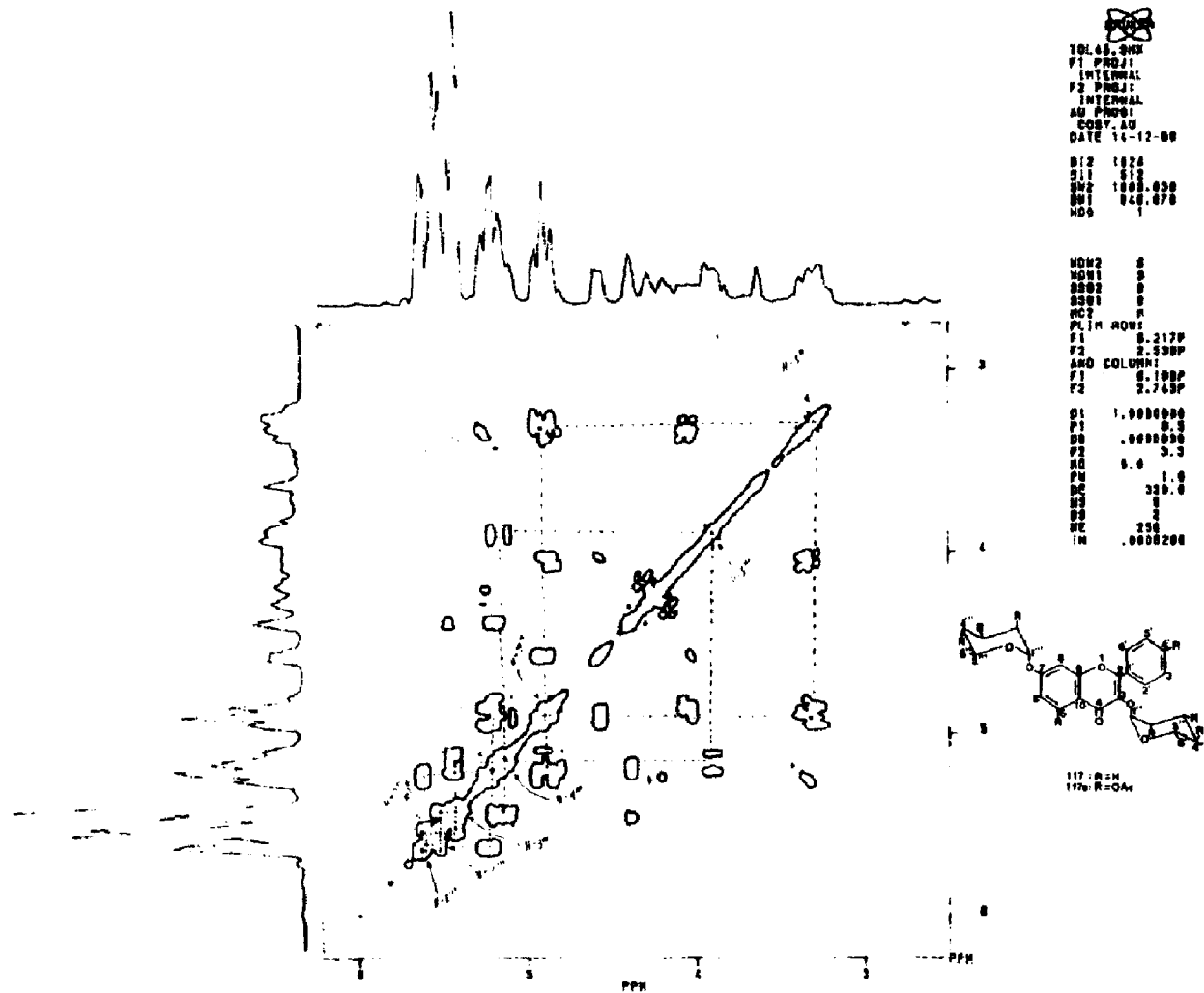


Figura 34a - Expansão da faixa de 3,00 a 6,00 ppm correspondente ao espectro da figura 34.

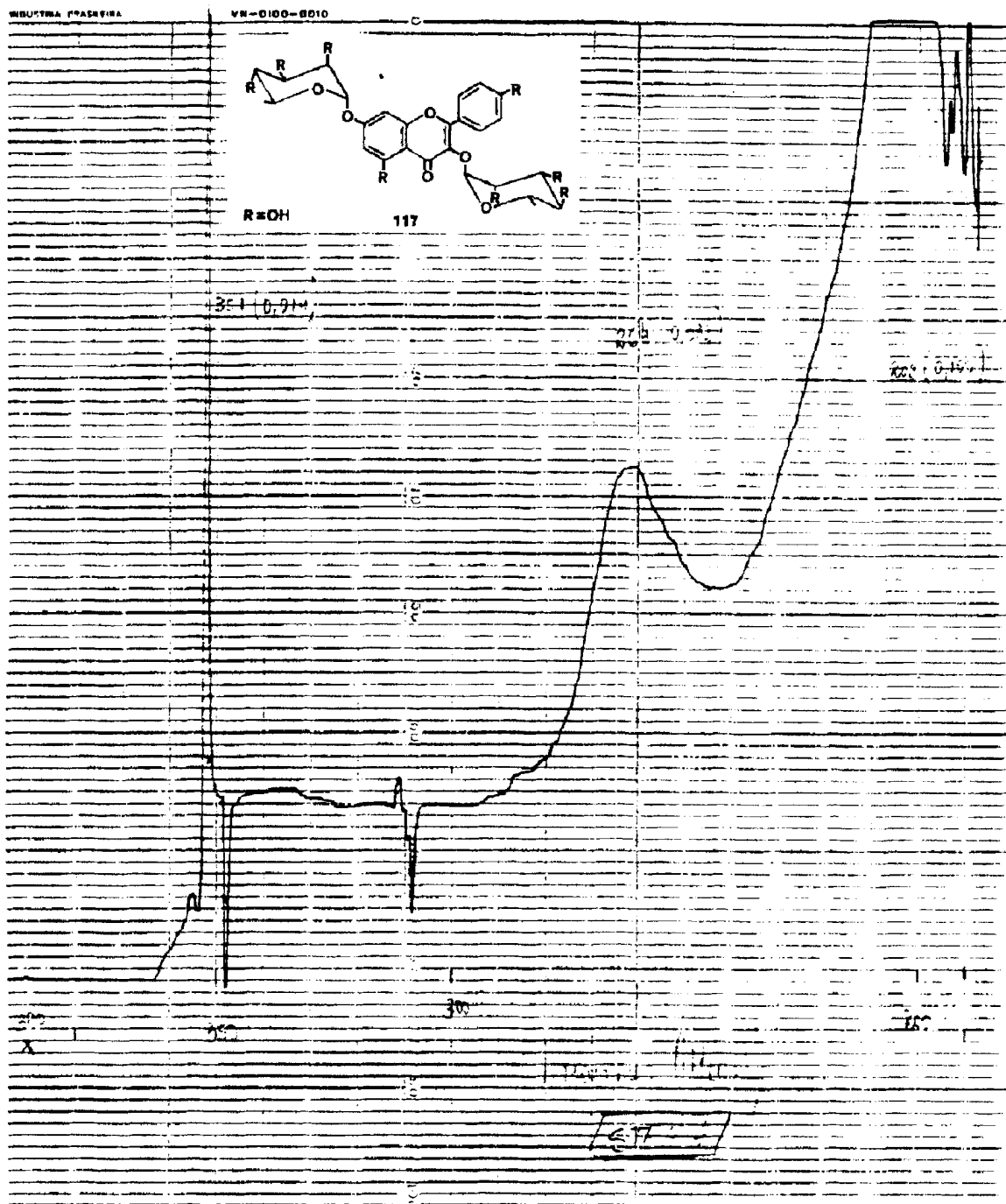


Figura 35 - Espectro UV de SIFE-32 (117) em MeOH.

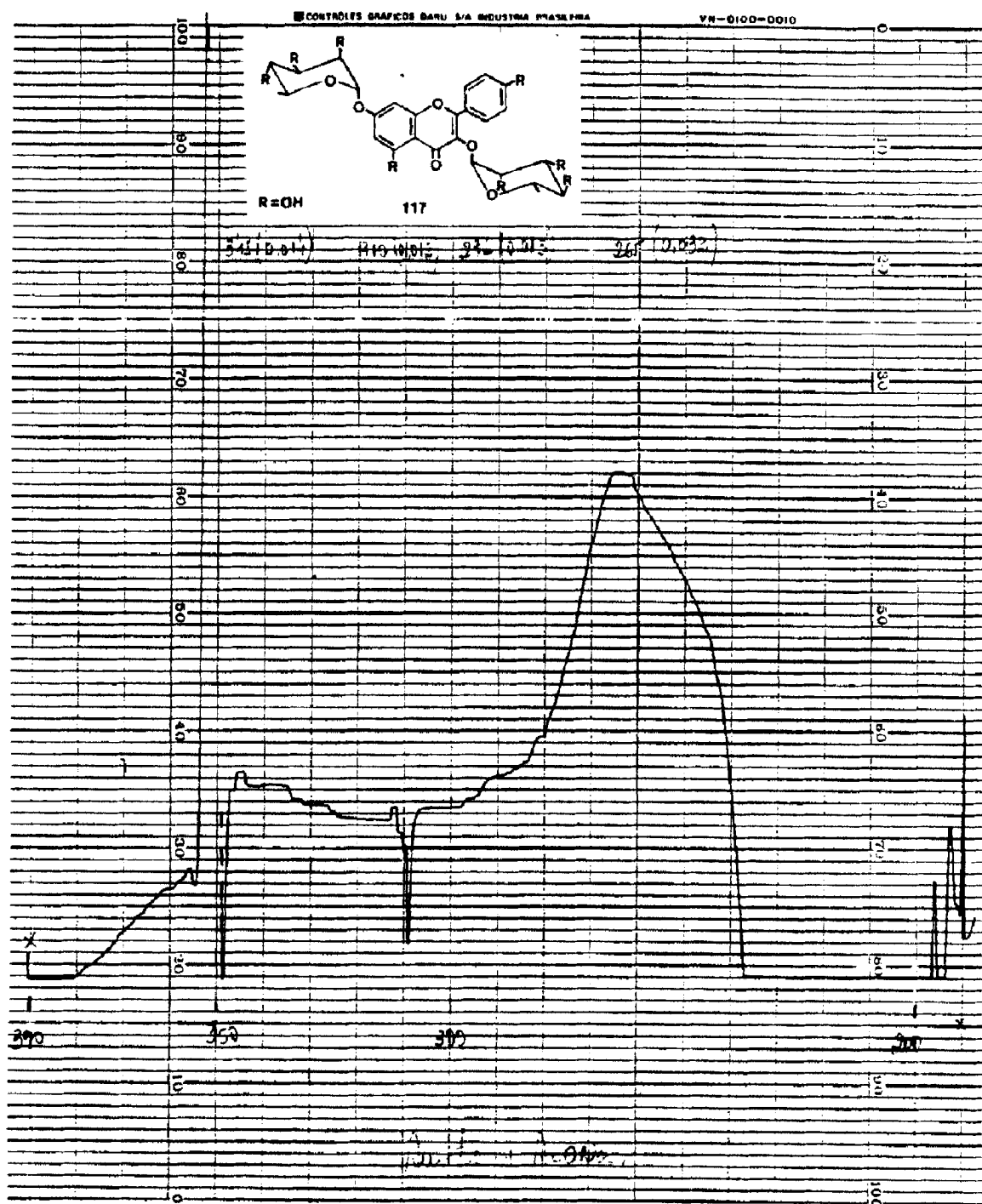


Figura 36 - Espectro UV de STFE-32 (117) + AcONa.

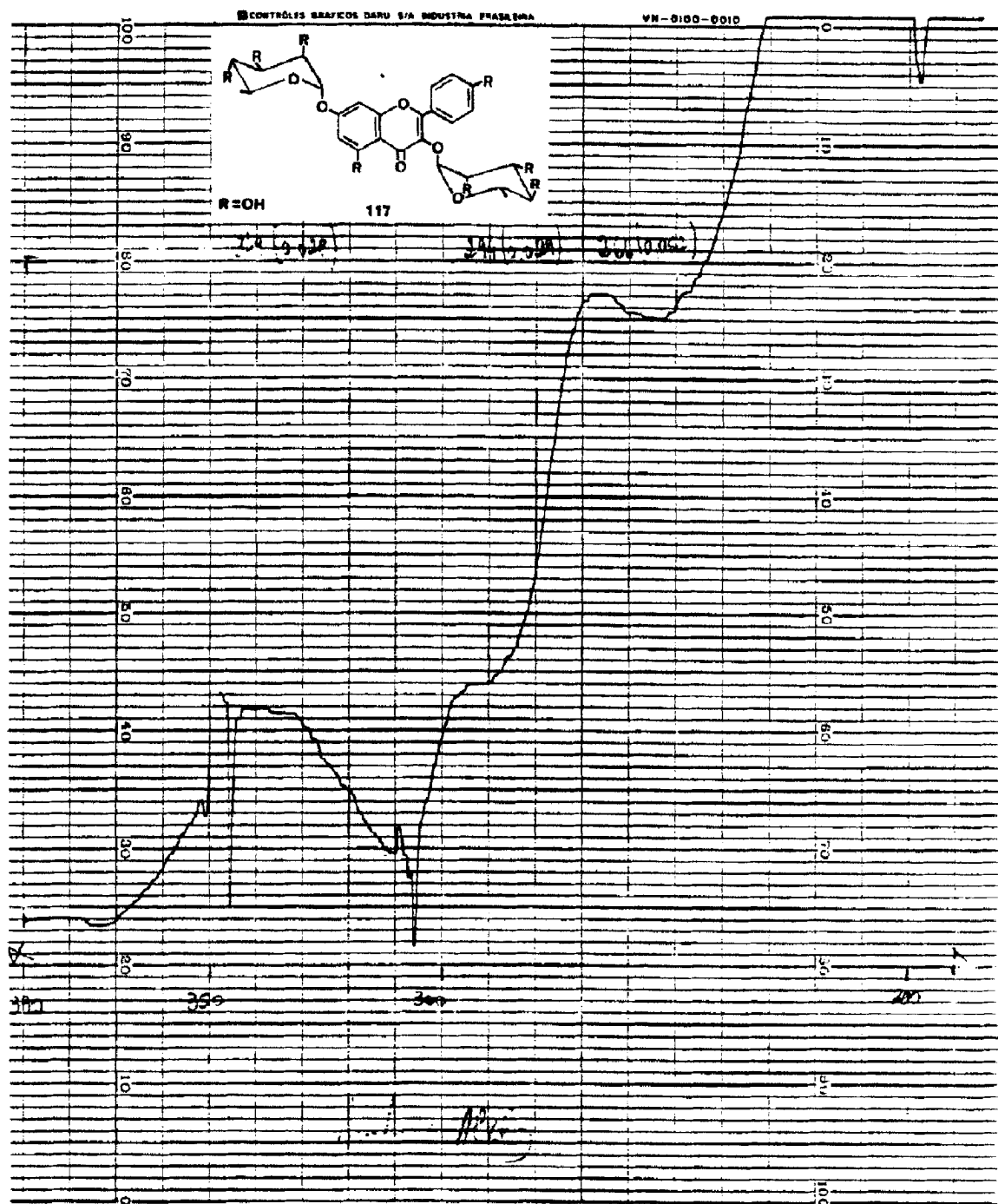


Figura 37 - Espectro UV de STFE-32 (117) + $AlCl_3$.

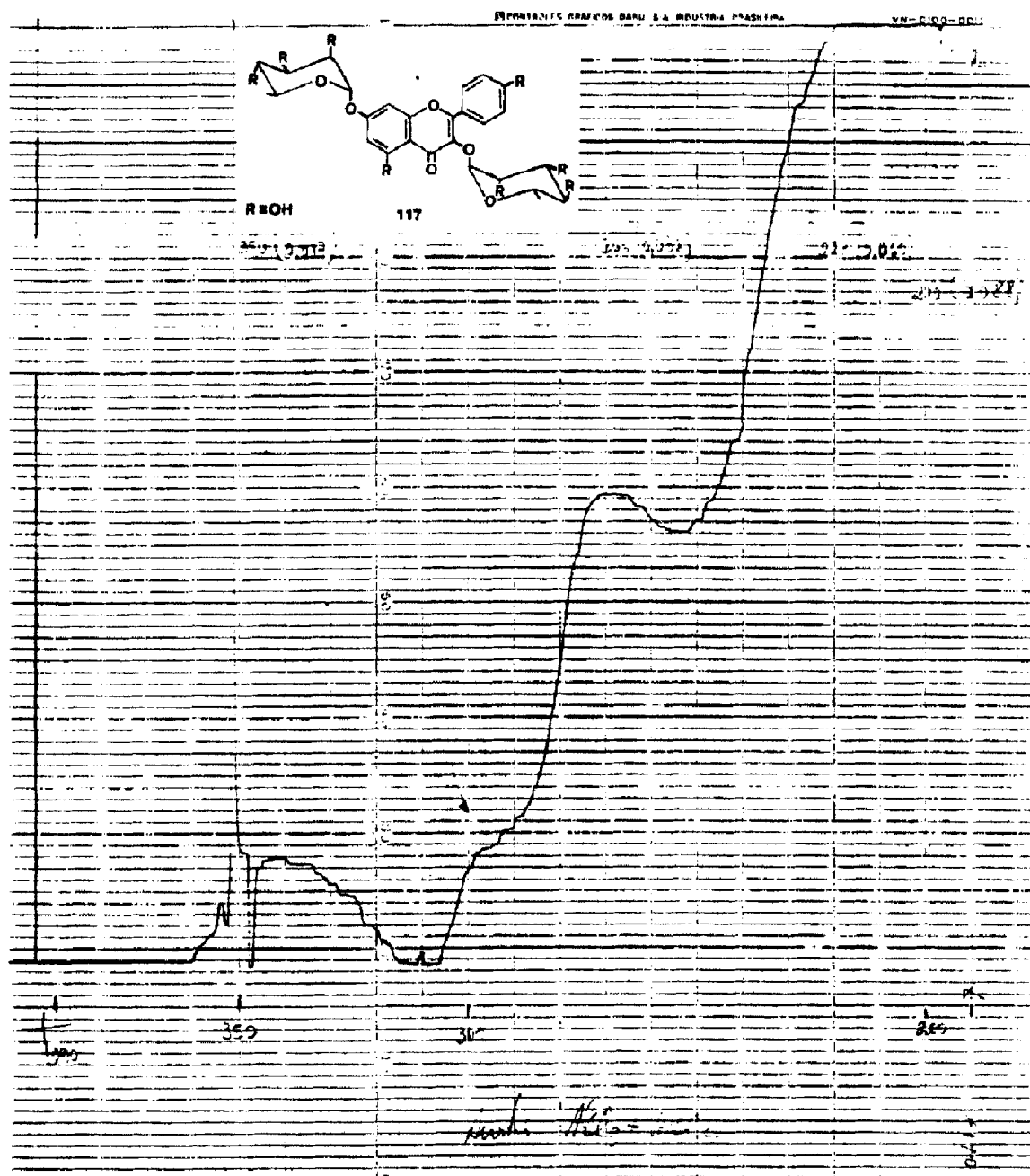


Figura 38 - Espectro UV de STPE-32 (117) + AlCl₃ + HCl.

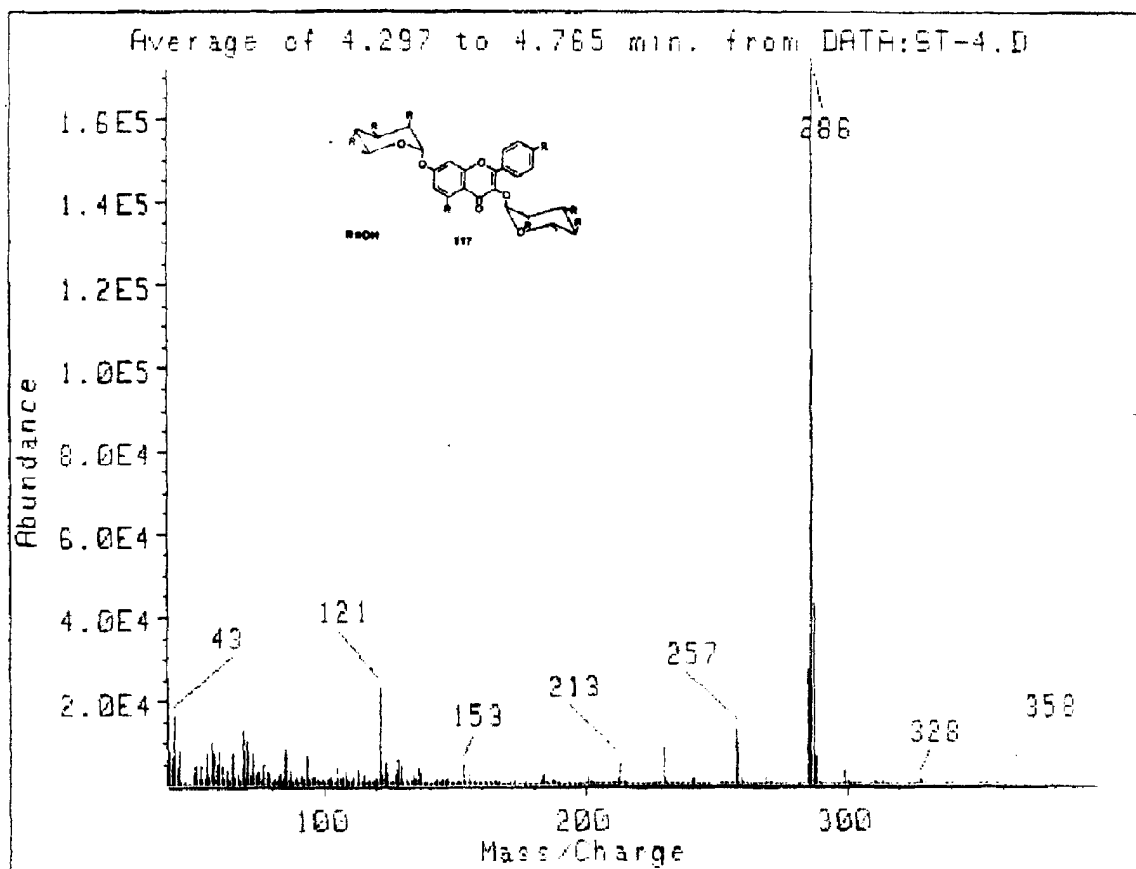
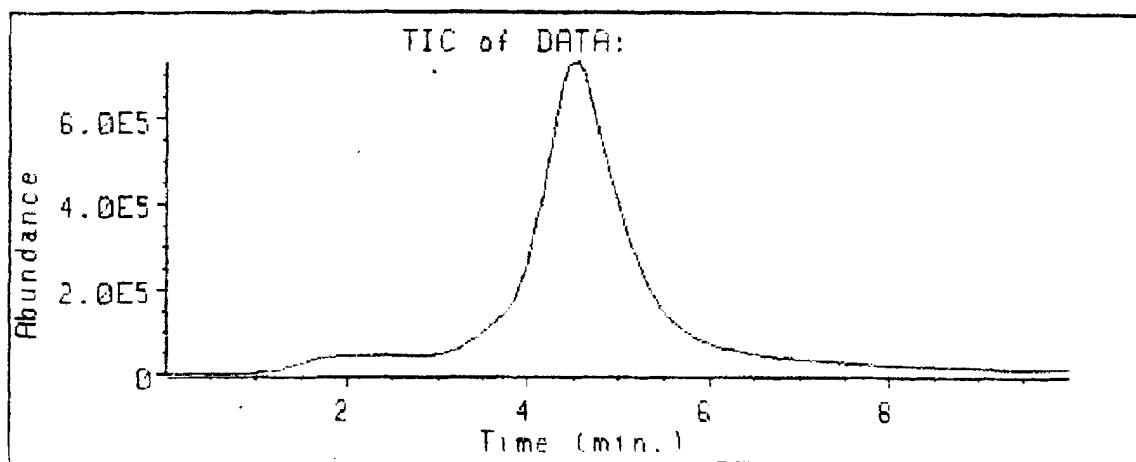
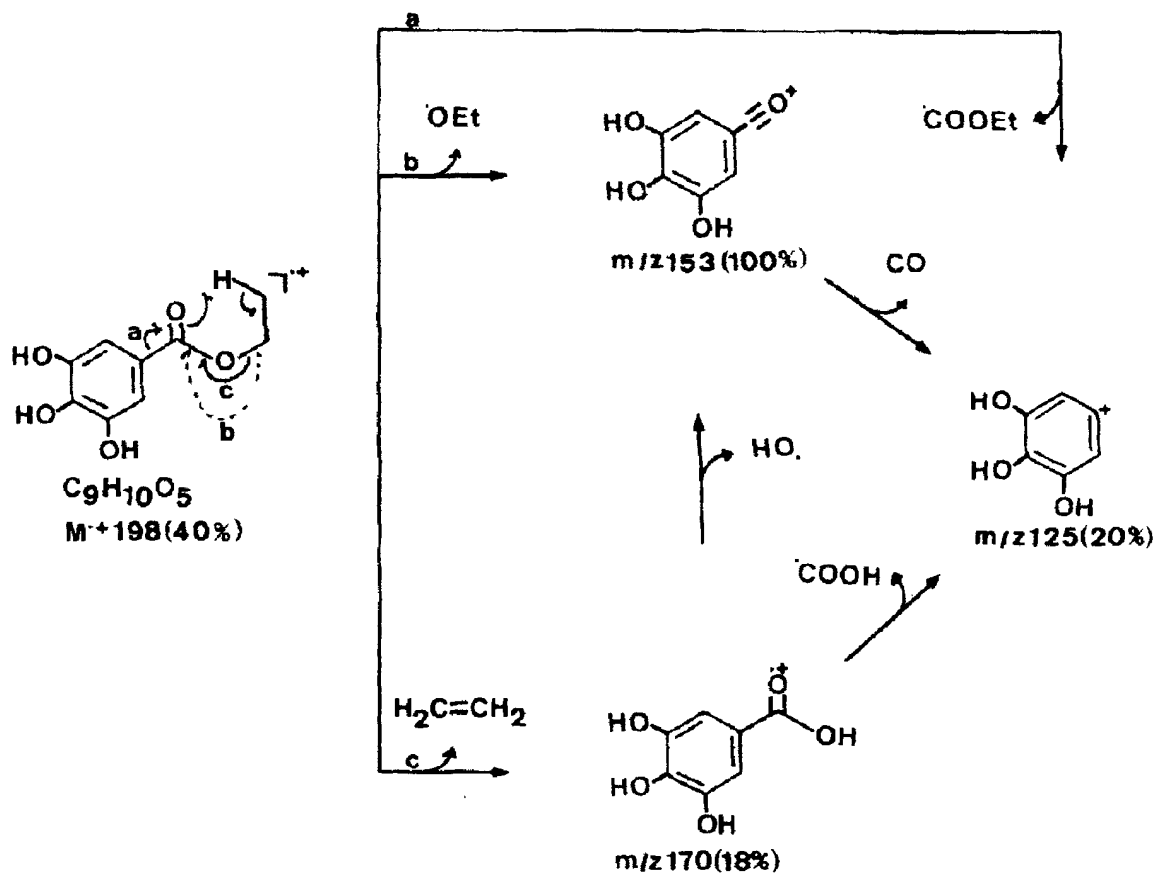
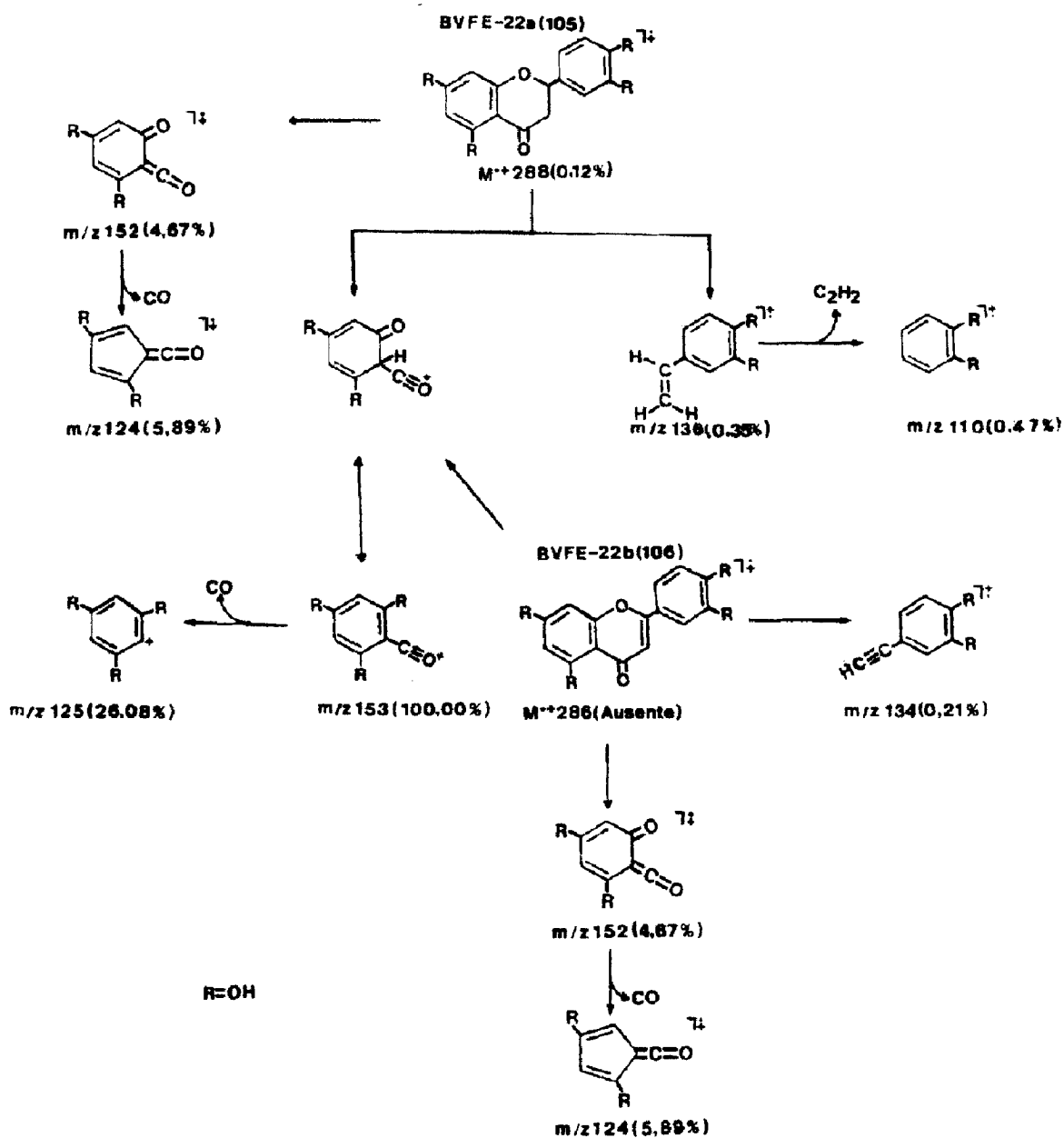


Figura 39 - Espectro de massas de STPE-32 (117).

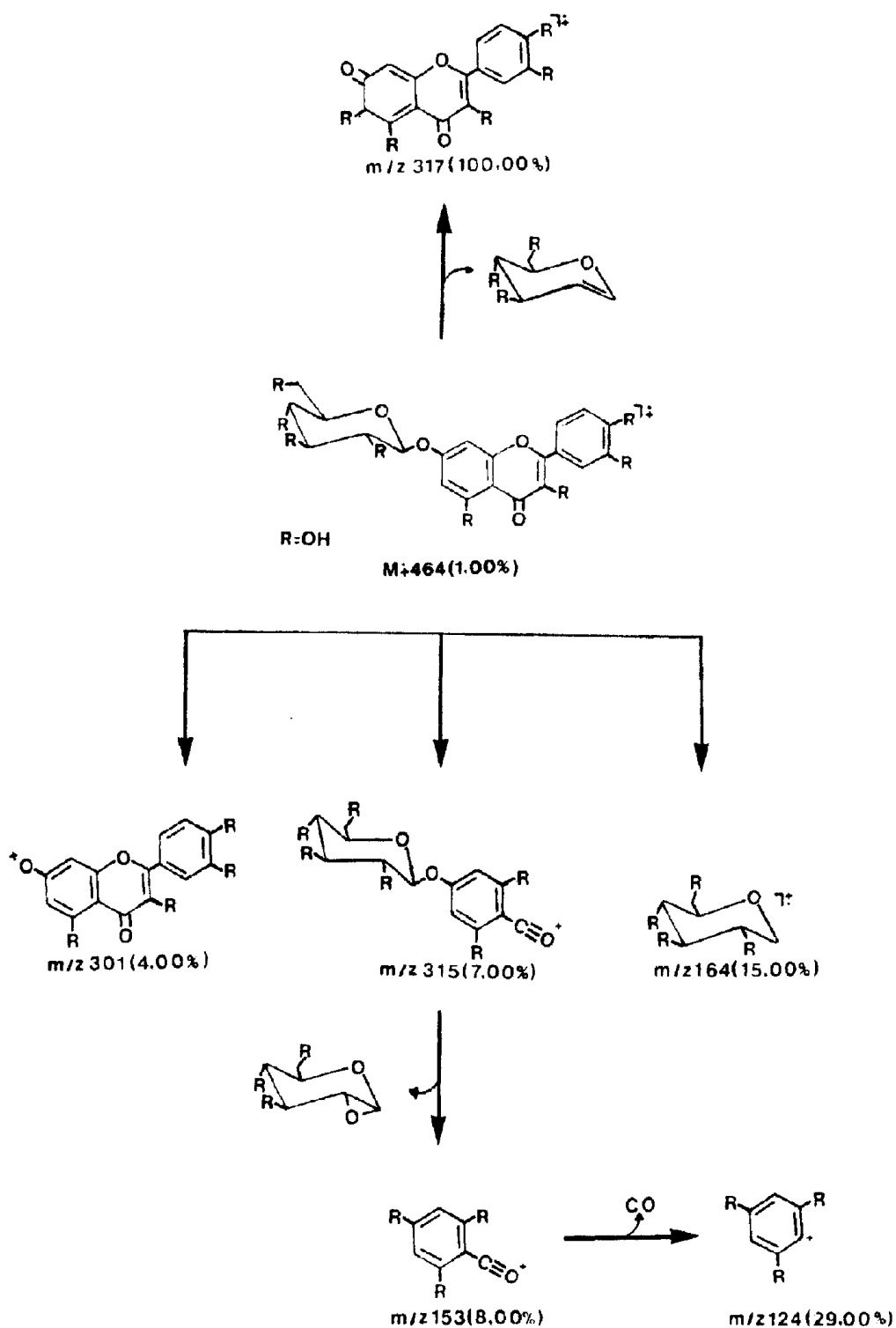
Esquema 1 - Principais caminhos de fragmentação observados para BVFE-21 (104) no espectrômetro de massa



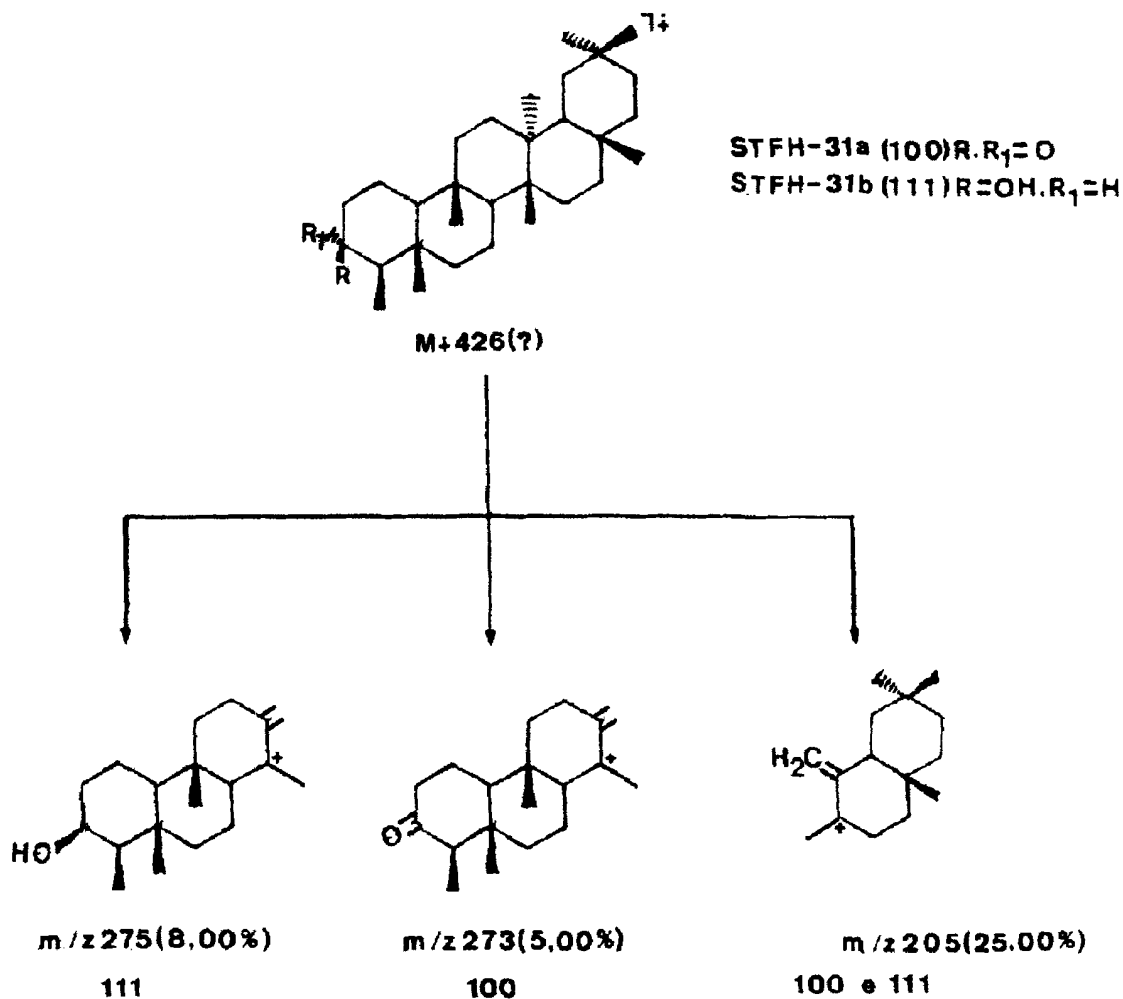
Esquema 2 - Principais caminhos de fragmentação observados para BVFE-22a (105) e BVFE-22b (106) no espectro de massa



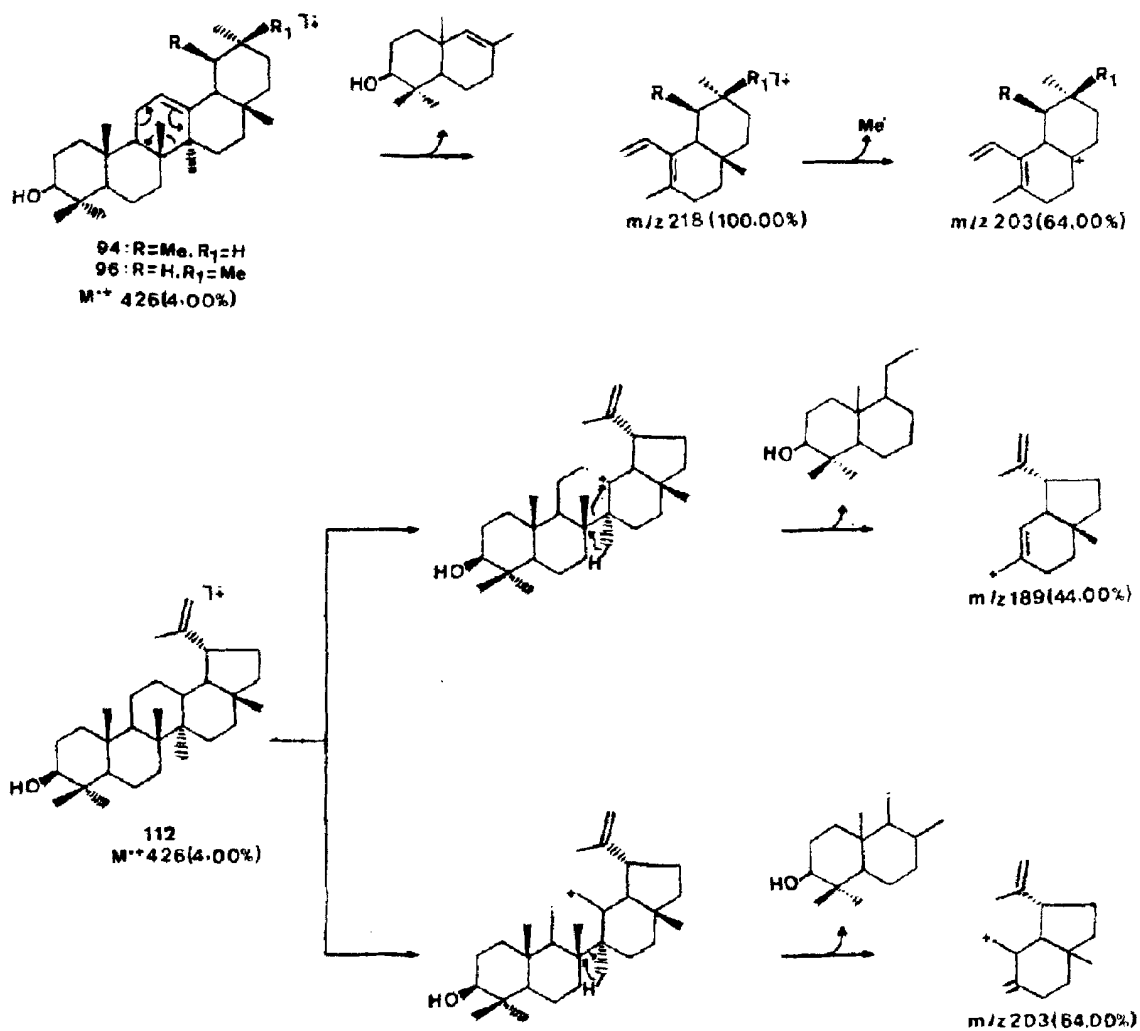
Esquema 3 - Principais caminhos de fragmentação observados para BVFE-23 (110) no espectrômetro de massa



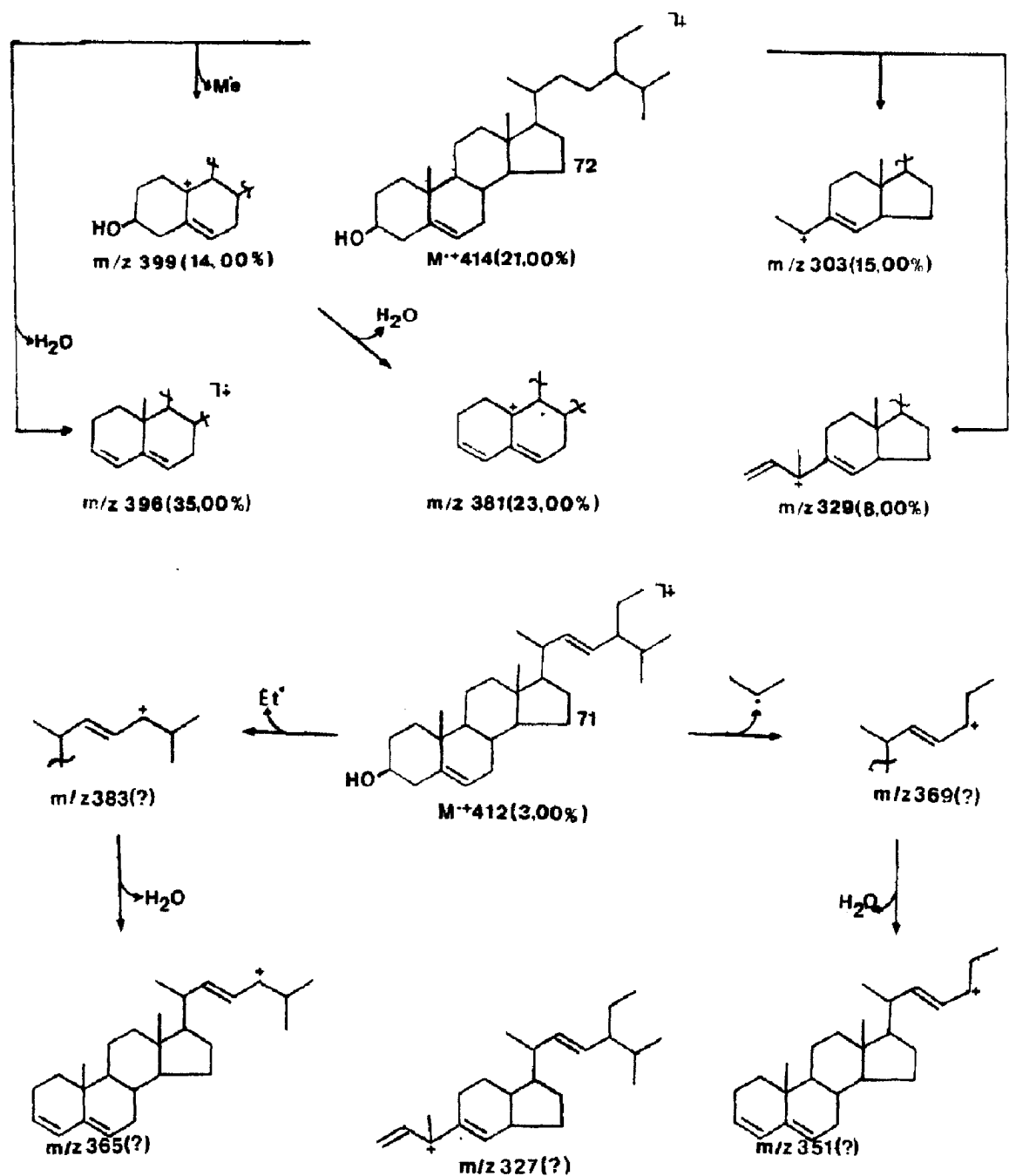
Esquema 4 - Principais caminhos de fragmentação observados para STFH-31a (100) e STFH-31b (111) no espectrômetro de massa



Esquema 5 - Principais caminhos de fragmentação observados para STFH-32a (94), STFH-32b (96) e STFH-32c (112) no espectrômetro de massa



Esquema 6 - Principais caminhos de fragmentação observados para STFH-33 (71 e 72) no espectrômetro de massa



Esquema 7 - Principais caminhos de fragmentação observados para SIFE-32 (117) no espectrômetro de massa

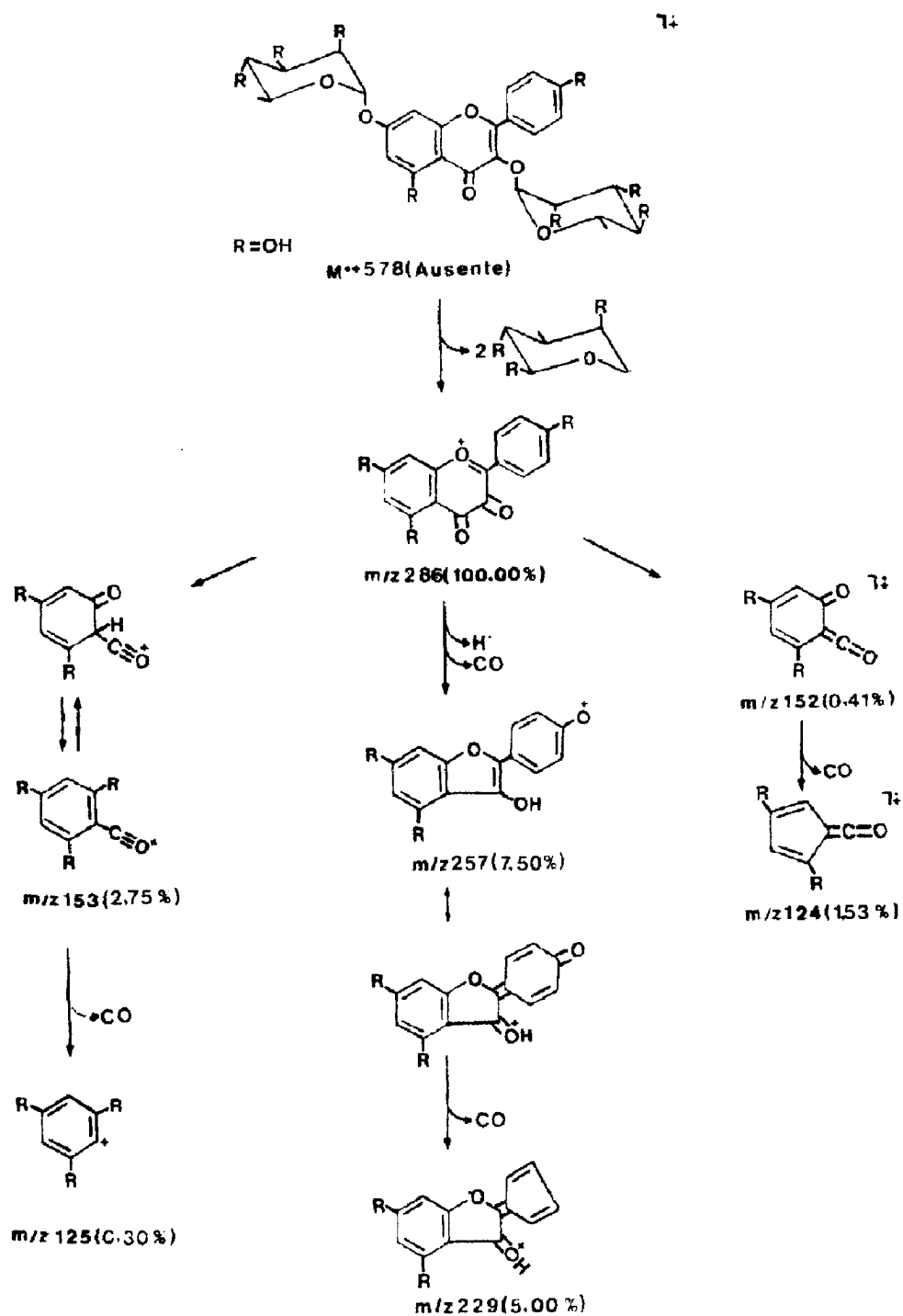


Tabela 14 - Dados de RMN¹H (60,00 MHz, CD₃COCD₃, δ , TMS como referência interna) de BVFE-21³ (104)

| Prótons | δ | Multiplicidade | J (Hz) |
|-----------------|----------|----------------|--------|
| H-2 | 7,10 | sl | --- |
| H-6 | 7,10 | sl | --- |
| CH ₂ | 4,22 | q | 7,00 |
| CH ₃ | 1,30 | t | 7,00 |

Tabela 15 - Dados de RMN¹H (200,00 MHz, CD₃COCD₃, δ, J (Hz), TMS como referência interna) de BVFE-22a (105) e BVFE-22b (106)

| H | BVFE-22a | BVFE-22b |
|-----|--------------------------|------------------------|
| 2ax | 5.38 (dd; 12.61 e 3.07) | --- |
| 3 | --- | 6.80 (s) |
| 3ax | 3.14 (dd; 17.14 e 12.61) | --- |
| 3eq | 2.71 (dd; 17.14 e 3.07) | --- |
| 6 | 5.96 (s) | 6.32 (d; 2.00) |
| 8 | 5.96 (s) | 6.57 (d; 2.00) |
| 2' | 7.03 (sl) | 7.81 (d; 2.20) |
| 5' | 6.87 (sl) | 6.90 (d; 8.20) |
| 6' | 6.87 (sl) | 7.69 (dd; 8.20 e 2.20) |

Tabela 16 - Dados de RMN¹³C (50,30 MHz, CD₃COCD₃, δ, TMS como referência interna) de BVFE-22a (105) e BVFE-22b (106) comparados com os valores descritos na literatura [110]^a

| C | BVFE-22a | Eriodictiol [110] | BVFE-22b | Luteolina [110] |
|----|----------|-------------------|----------|-----------------|
| 2 | 80,37 | 78,30 | --- | 164,50 |
| 3 | 43,96 | 42,20 | --- | 103,30 |
| 4 | 197,62 | 196,20 | --- | 182,20 |
| 5 | 164,72 | 163,40 | --- | 157,90 |
| 6 | 97,19 | 95,70 | 99,57 | 99,20 |
| 7 | 167,88 | 166,60 | --- | 164,70 |
| 8 | 92,26 | 94,80 | 94,87 | 94,20 |
| 9 | 165,66 | 162,80 | --- | 162,10 |
| 10 | 103,57 | 101,70 | --- | 104,20 |
| 1' | 131,72 | 129,40 | 122,00 | 119,30 |
| 2' | 115,15 | 114,20 | 115,15 | 113,80 |
| 3' | 146,87 | 145,10 | 146,80 | 146,20 |
| 4' | 146,87 | 145,60 | 149,00 | 150,10 |
| 5' | 116,43 | 115,30 | 116,43 | 116,40 |
| 6' | 118,58 | 117,80 | 118,58 | 122,10 |

^a A menor % de BVFE-22b (106) e pequena quantidade de amostra dificultaram o registro de todos os sinais de todos os átomos de carbono, especialmente o carbono não protonado.

Tabela 17 - Dados de RMN¹H (200,00 MHz, CD₃SOCD₃, δ, TMS como referência interna) de BVFE-23 (110)

| H | δ | Multiplicidade | J (Hz). |
|-----|-----------|----------------|-------------|
| 6 | 6,29 | d | 2,12 |
| 8 | 6,49 | d | 2,12 |
| 2' | 7,59 | d | 2,17 |
| 5' | 6,93 | d | 8,41 |
| 6' | 7,76 | dd | 8,41 e 2,17 |
| 1'' | 5,37 | d | 5,18 |
| | 3,26-3,65 | m | --- |

Tabela 18 - Dados de RMN¹H (200,00 MHz, CDCl₃, δ, TMS como referência interna) de STFH-31a (100) e STFH-31b (111)

| C | STFH-31a | STFH-31b |
|-------------------|--|----------|
| 2 | 2,26 (t) | --- |
| 3 | --- | 3,73 (m) |
| CH ₃ : | 1,46(d); 1,38(s); 1,17(s); 1,20(s); 1,04(s); 1,00(s); 0,95(s); 0,91(s) | |

Tabela 19 - Dados de RMN¹³C (50,30 MHz, CDCl₃, δ, TMS como referência interna) de STFH-31a (100) e STFH-31b (111) comparados com os valores descritos na literatura [120-124]

| C | STFH-31a | Fridelina[120-3] | STFH-31b | Fridelina[123-4] |
|----|----------|------------------|----------|------------------|
| 1 | 22,24 | 22,30 | 15,57 | 16,30 |
| 2 | 41,44 | 41,50 | 35,16 | 32,10 |
| 3 | 213,24 | 213,00 | 72,69 | 74,50 |
| 4 | 58,20 | 58,20 | 49,13 | 48,00 |
| 5 | 42,09 | 42,10 | 37,80 | 32,80 |
| 6 | 41,25 | 41,30 | 41,25 | 41,60 |
| 7 | 17,51 | 18,20 | 17,51 | 17,60 |
| 8 | 53,08 | 53,10 | 53,14 | 53,10 |
| 9 | 37,40 | 37,40 | 37,80 | 39,20 |
| 10 | 59,49 | 59,50 | 61,29 | 69,40 |
| 11 | 35,56 | 35,60 | 35,15 | 35,30 |
| 12 | 32,39 | 32,40 | 30,61 | 30,50 |
| 13 | 38,24 | 38,30 | 38,24 | 38,30 |
| 14 | 39,62 | 39,70 | 39,62 | 11,20 |
| 15 | 30,46 | 30,50 | 32,38 | 32,30 |
| 16 | 35,97 | 36,00 | 36,03 | 36,00 |
| 17 | 29,96 | 30,00 | 29,66 | 15,70 |
| 18 | 42,77 | 48,80 | 42,77 | 42,20 |
| 19 | 35,31 | 35,30 | 35,52 | 35,50 |
| 20 | 38,12 | 28,10 | 28,12 | 18,10 |
| 21 | 32,73 | 32,80 | 32,73 | 32,80 |

Tabela 19 - (Continuação)

| C | STFH-31a | Fridelina[120-3] | STFH-31b | Fridelinol[123-4] |
|----|----------|------------------|----------|-------------------|
| 22 | 39,22 | 39,20 | 39,22 | 39,20 |
| 23 | 6,77 | 6,80 | 11,70 | 11,20 |
| 24 | 14,63 | 14,80 | 16,35 | 15,70 |
| 25 | 17,90 | 17,90 | 17,90 | 18,10 |
| 26 | 18,81 | 18,60 | 18,20 | 18,50 |
| 27 | 20,21 | 20,30 | 20,07 | 20,00 |
| 28 | 32,06 | 32,10 | 32,06 | 32,00 |
| 29 | 31,76 | 31,80 | 31,76 | 34,90 |
| 30 | 34,92 | 35,00 | 34,97 | 31,70 |

Tabela 20 - Dados de RMN¹H [200,00 MHz, CDCl₃, δ, J(Hz), TMS como referência interna] de STFH-32a (94), STFH-32b (96) e STFH-32c (112)

| C | STFH-32a | STFH-32b | STFH-32c |
|-------------------|---|-----------------|----------|
| 3 | 3,23 (dd; 9,00 e 6,30) | 3,23 | 3,23 |
| 12 | 5,19 (t1; 4,00) | 5,14 (t1; 4,00) | --- |
| 29 | 4,57 (s1) | 4,65 (s1) | --- |
| 30 | --- | --- | 1,6 (s) |
| CH ₃ : | 1,14; 1,08; 1,00(s); 0,97(s); 0,94(s); 0,88(s); 0,78(s) | | |

Tabela 21 - Dados de RMN¹³C (50,30 MHz, CDCl₃, δ, TMS como referência interna de STFH-32a (94), STFH-32b (96) e STFH-32c (112) comparados com os valores descritos na literatura [125-127]

| C | STFH-32a | α-Amirina [125-6] | STFH-32b | β-Amirina [125] | STFH-32c | Lupeol [126-7] |
|----|----------|-------------------|----------|-----------------|----------|----------------|
| 1 | 38,61 | 38,70 | 38,59 | 38,70 | 38,59 | 38,70 |
| 2 | 27,25 | 27,30 | 26,95 | 27,20 | 27,43 | 27,40 |
| 3 | 79,04 | 79,00 | 79,04 | 78,80 | 79,04 | 78,90 |
| 4 | 38,81 | 38,80 | 38,81 | 38,70 | 38,02 | 38,80 |
| 5 | 55,20 | 55,30 | 55,20 | 55,20 | 55,20 | 55,30 |
| 6 | 18,36 | 18,40 | 18,36 | 18,30 | 18,36 | 18,30 |
| 7 | 32,67 | 32,80 | 32,95 | 32,90 | 34,28 | 34,20 |
| 8 | 38,60 | 38,80 | 39,79 | 40,00 | 40,14 | 40,80 |
| 9 | 47,66 | 47,70 | 47,65 | 47,70 | 50,43 | 50,40 |
| 10 | 36,95 | 37,00 | 36,95 | 36,90 | 37,15 | 37,10 |
| 11 | 23,55 | 23,60 | 23,37 | 17,40/23,30 | 20,92 | 20,90 |
| 12 | 121,73 | 121,80 | 124,42 | 124,30 | 25,14 | 25,10 |
| 13 | 145,18 | 145,00 | 139,60 | 139,30 | 38,02 | 38,00 |

Tabela 21 - (Continuação)

| C | STFH-32a | α -Amirina [125-6] | STFH-32b | β -Amirina [125] | STFH-32c | Lupeol [126-7] |
|----|----------|---------------------------|----------|------------------------|----------|----------------|
| 14 | 41,71 | 41,80 | 41,71 | 42,00 | 42,14 | 42,80 |
| 15 | 26,16 | 26,20 | 28,11 | 28,70 | 26,83 | 27,40 |
| 16 | 26,95 | 27,00 | 26,83 | 26,60 | 35,57 | 35,50 |
| 17 | 32,50 | 32,50 | 32,95 | 33,70 | 43,00 | 43,00 |
| 18 | 47,25 | 47,40 | 58,09 | 58,90 | 48,35 | 48,20 |
| 19 | 46,48 | 46,90 | 39,67 | 39,60 | 47,88 | 47,90 |
| 20 | 31,09 | 31,10 | 39,61 | 39,60 | indert. | 150,90 |
| 21 | 34,74 | 34,80 | 31,26 | 31,20 | 29,86 | 29,80 |
| 22 | 37,15 | 37,20 | 41,54 | 41,50 | 39,67 | 40,00 |
| 23 | 28,40 | 28,20 | 28,11 | 28,10 | 28,11 | 28,00 |
| 24 | 15,56 | 15,50 | 15,66 | 15,60 | 15,48 | 15,40 |
| 25 | 15,56 | 15,56 | 15,66 | 15,60 | 16,14 | 16,10 |
| 26 | 16,88 | 16,90 | 16,82 | 16,80 | 16,00 | 15,90 |

Tabela 21 - (Continuação)

| C | STFH-32a | α -Amirina [125-6] | STFH-32b | β -Amirina [125] | STFH-32c | Lupeol [126-7] |
|----|----------|---------------------------|----------|------------------------|----------|----------------|
| 27 | 25,98 | 26,00 | 23,28 | 23,30 | 14,57 | 14,50 |
| 28 | 28,74 | 28,40 | 28,11 | 28,10 | 18,00 | 18,00 |
| 29 | 33,33 | 33,33 | 23,28 | 23,30 | 109,40 | 109,30 |
| 30 | 23,70 | 23,70 | 21,39 | 21,30 | 19,35 | 19,30 |

Tabela 22 - Dados de RMN¹³C (50,30 MHz, CDCl₃, δ, TMS como referência interna de STFH-33 (72)³ comparados com os valores descritos na literatura [128]^a

| C | STFH-33 | β-Sitosterol [128] |
|----|---------|--------------------|
| 1 | 37,27 | 37,24 |
| 2 | 31,91 | 31,61 |
| 3 | 71,78 | 71,78 |
| 4 | 42,29 | 42,28 |
| 5 | 140,78 | 140,71 |
| 6 | 121,67 | 121,68 |
| 7 | 31,85 | 31,89 |
| 8 | 31,91 | 31,99 |
| 9 | 50,15 | 50,11 |
| 10 | 36,50 | 36,48 |
| 11 | 21,09 | 21,07 |
| 12 | 39,79 | 39,77 |
| 13 | 42,29 | 42,28 |
| 14 | 56,78 | 56,75 |
| 15 | 24,31 | 24,28 |
| 16 | 28,23 | 28,24 |
| 17 | 56,09 | 56,04 |
| 18 | 11,85 | 11,85 |

Tabela 22 - (Continuação)

| C | STFH-33 | β -Sitosterol [128] |
|----|---------|---------------------------|
| 19 | 19,36 | 19,40 |
| 20 | 36,14 | 36,12 |
| 21 | 19,04 | 19,02 |
| 22 | 33,97 | 33,92 |
| 23 | 26,14 | 29,13 ^a |
| 24 | 45,87 | 45,80 |
| 25 | 29,19 | 26,06 ^a |
| 26 | 19,79 | 19,77 |
| 27 | 19,79 | 19,80 |
| 28 | 23,08 | 22,04 |
| 29 | 11,97 | 11,97 |

^aNo espectro de STFH-33 os sinais em δ 26,14 e 29,19 correspondem a CH₂ e CH, respectivamente. Esta interpretação é garantida pelo espectro de ¹³C-DEPT *a*, consequentemente, os valores descritos na literatura para estes últimos devem ser corrigidos.

Tabela 23 - Dados de RMN¹H [200,00 MHz, CD₃OD (117) e CDCl₃ (117a), δ, J (Hz), TMS como referência interna] de STFE-32 (117) e STFE-32Ac (117a) comparados com as substâncias modelo (114), (114a) [131], (115), (115a) [132] e (116) [133]^a

| H | 117 | 117a | 114 ⁽¹⁾ | 114a ⁽²⁾ | 115 ⁽³⁾ | 115a ⁽⁴⁾ | 116 ⁽⁵⁾ |
|-------|-----------------------|----------------------|--------------------|-------------------------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| 6 | 6,46(d; 2,10) | 6,76(d; 2,30) | 6,46(d; 2,00) | 6,76(d; 2,50) | 6,26(d; 2,00) | 6,82(d; 2,00) | -- |
| 6 | 6,71(d; 2,10) | 7,07(d; 2,30) | 6,89(d; 2,00) | 7,13(d; 2,50) | 6,50(d; 2,00) | 7,30(d; 2,00) | -- |
| 2',6' | 7,76(d; 9,80) | 7,86(d; 9,00) | | | 8,06(d; 9,00) | 8,06(d; 9,00) | 7,79(d; 9,80) |
| 3',5' | 6,93(d; 9,80) | 7,26(d; 9,00) | | | 6,93(d; 9,00) | 7,22(d; 9,00) | 6,93(d; 9,80) |
| 1'' | 5,36(d; 1,50) | 5,41(s) | | | | | 5,26(s) |
| 2'' | 4,21(dd; 3,50 e 1,50) | 5,60(s) | | | | | 3,90(s) |
| 3'' | 3,71(dd; 3,50 e 9,50) | 5,22(d); 10,00) | | | | | 5,40 |
| 4'' | 3,50-3,10(m) | 4,66(t; 10,00) | | | | | |
| 5'' | 3,50-3,10(m) | 3,40-3,20(m) | | | | | 3,20 |
| 6'' | 0,92(d; 5,10) | 0,94(d; 6,00) | | | | | 0,73(d; 5,10) |
| 1''' | 5,56(s) | 5,62(d; 1,80) | 5,67(s) | 5,56(d; 2,00) | | | |
| 2''' | 4,01(s) | 5,54-5,50 | | 5,44(dd; 2,00 e 4,00) | | | |
| 3''' | 3,82(dd; 9,10 e 3,50) | 5,54-5,50 | | 5,46(dd; 4,00 e 10,00) | | | |
| 4''' | 3,51(m) | 5,15(t; 9,00) | | 5,07(t; 10,00) | | | |
| 5''' | 3,60(m) | 3,69(d; 6,30 e 9,00) | | 4,51(dq; 6,00 e 10,00) ^b | | | |
| 6''' | 1,25(d; 5,90) | 1,21(d,d; 3,00) | 1,14 | 1,22(d; 6,00) | | | |
| OHc | -- | 2,40(s) | -- | -- | | | |

^a Utilizou-se das substâncias modelo somente os dados úteis para comparação; entre parêntesis os solventes: ⁽¹⁾ DMSO-d₆ + 5% CF₃COOH; ⁽²⁾ CDCl₃ (500,00 MHz); ⁽³⁾ CD₃OD; ⁽⁴⁾ Piridina-d₅; ⁽⁵⁾ DMSO-d₆, TMS como referência interna.

^b Este valor deve ser δ 4,01.

Tabela 24 - Dados de RMN¹³C (50,30 MHz, CD₃OD (117) e CDCl₃ (117a), δ, TMS como referência interna) de STFE-32 (117) e STFE-32Ac (117a) comparados com as substâncias modelo (114), (114a) (131), (115), (115a) (132), (116) (133), (118) e (119) (134), registrados em piridina-d₅ [(114) e (115a)], CDCl₃ (114a) e DMSO-d₆ ((115), (116), (118) e (119), os dois últimos a 30°C) e TMS como referência interna^a.

| C | 117 | 117 ^b | 114 ^c | 114a | 115 | 115a | 116 | 118 | 119 |
|-------|--------|------------------|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 2 | 157,97 | 157,44 | 156,61 | 157,60 | 158,50 | 155,60 | 157,80 | 147,90 | 157,50 |
| 3 | 131,99 | 136,63 | 132,85 | 136,18 | 133,40 | 136,70 | 134,30 | 135,90 | 134,60 |
| 4 | 179,69 | 172,38 | 177,31 | 171,70 | 177,50 | 172,20 | 178,30 | 176,10 | 178,00 |
| 5 | 162,92 | 152,56 | 160,81 | 151,00 | 161,30 | 160,40 | 160,20 | 160,40 | 161,60 |
| 6 | 99,75 | 109,31 | 98,91 | 109,28 | 98,80 | 112,50 | 98,10 | 98,80 | 99,00 |
| 7 | 163,46 | 159,13 | 161,52 | 159,29 | 164,30 | 152,70 | 160,50 | 162,40 | 164,40 |
| 8 | 95,55 | 101,71 | 94,64 | 102,04 | 93,70 | 115,20 | 108,30 | 96,40 | 93,90 |
| 9 | 157,97 | 154,89 | 156,86 | 150,58 | 156,60 | 154,10 | 152,00 | 155,90 | 157,50 |
| 10 | 103,46 | 112,69 | 105,53 | 112,87 | 104,10 | 109,00 | 105,60 | 104,90 | 104,10 |
| 1' | 122,32 | 121,91 | 120,80 | | 120,80 | 121,70 | 122,30 | 121,60 | |
| 2',6' | 131,99 | 130,22 | | | 131,00 | 130,50 | 130,70 | 129,30 | |
| 3',5' | 116,56 | 122,06 | | | 115,10 | 121,70 | 115,50 | 115,50 | |
| 4' | 159,73 | 156,63 | | | 161,00 | 156,80 | 159,10 | 159,40 | |
| 1'' | 103,46 | 96,62 | | | | | 101,90 | | 102,20 |
| 2'' | 72,08 | 69,02 | | | | | 70,40 | | 70,80 |
| 3'' | 71,60 | 68,57 | | | | | 70,80 | | 70,80 |
| 4'' | 73,13 | 70,32 | | | | | 71,20 | | 71,70 |
| 5'' | 71,26 | 68,10 | | | | | 70,10 | | 70,40 |
| 6'' | 17,69 | 16,67 | | | | | 17,90 | | 17,60 |
| 1''' | 100,50 | 98,08 | | | | | | 100,50 | -- |
| 2''' | 72,08 | 70,20 | | | | | | 70,50 | -- |
| 3''' | 72,08 | 68,73 | | | | | | 70,10 | -- |
| 4''' | 73,56 | 70,45 | | | | | | 72,20 | -- |
| 5''' | 71,26 | 67,84 | | | | | | 68,30 | -- |
| 6''' | 18,18 | 17,35 | | | | | | 20,90 | -- |
| OAc | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |

a Indicou-se das substâncias modelo somente os valores de δ úteis para comparação.

b δOAc: 170,02; 169,93; 169,85; 169,69; 169,64; 169,54; 169,49; 168,60; 21,05; 20,99 (x 2); 20,99; 20,80 (x 2); 20,55; 20,49.

c δc de ramnose: 98,28; 89,98; 70,54; 71,68; 69,73; 18,95; 99,95; 70,19; 70,32; 71,54; 68,17; 17,79; 99,24; 70,32; 70,48; 71,79; 68,39; 18,43.

5 - PARTE EXPERIMENTAL

"Não há saber superior ou inferior, mas um só, que brota da experimentação." Leonardo da Vinci.

5.1 - Material e métodos

1 - Os critérios de pureza adotados foram a exatidão do p.f. e a observação de uma única mancha em CCDC; utilizaram-se três sistemas diferentes de eluentes.

2 - O ponto de fusão foi determinado em bloco de Köfler e não foi corrigido.

3 - Nas separações por CC, utilizou-se sílica-gel Merck (0,05-0,20 mm) como adsorvente.

4 - Na preparação das placas para CCD, utilizou-se sílica Merck suspensa em água destilada, distribuída sobre placas de vidro, empregando-se o aparelho da marca Quickfit. Para as placas comparativas foi utilizada a sílica G e a espessura da camada foi de 0,25mm. Para as placas preparativas foi usada a sílica PF 254 e a espessura da camada foi de 1,00 mm.

As revelações foram efetuadas em cuba de vidro, saturada de iodo ou por irradiação ultravioleta.

5 - Nas concentrações, os solventes foram destilados, sob pressão reduzida, em evaporador rotatório Janke e Hunkel, mod. RV. 05 (ASCA),

6 - Os espectros IV foram registrados em espectrofotômetro PERKIN-ELMER, mod. 1420, existente no Departamento de Química do ICE da UFRRJ, utilizando-se pastilhas de KBr.

7 - Os espectros UV foram obtidos em espectrofotômetro INTRALAB, mod. DMS 80, existente no Departamento de Química do ICE da UFRRJ.

8 - Os espectros de RMN¹H foram registrados a 60,00 MHz, espectrômetro da Varian, Mod. T-60, existente no Departamento de Química do ICE da UFRRJ e a 200,00 MHz, espectrômetro da Brucker, mod. AC-200, existente no Departamento de Química do ICE da UFRRJ. Os deslocamentos químicos foram anotados em unidades δ (ppm) e as constantes de acoplamento (J) em Hz. Os solventes usados foram o CDCl₃, a CO(CD₃)₂, o CD₃OD e o CD₃SOCD₃; como referência interna foi usado o TMS.

9 - Os espectros de RMN¹³C foram registrados em espectrômetro da Brucker, mod. AC-200 (50, 30 MHz), existente no Departamento de Química do ICE da URFFJ. Os solventes utilizados foram o CDCl₃, a CO(CD₃)₂, o CD₃OD e o CD₃SOCD₃; como referência interna foi utilizado o TMS.

10 - Os espectros de massas (EM) de baixa resolução foram registrados nos espectrômetro MICRO MASS 12, existente no NPPN (UFRJ) e no aparelho GC-MS, mod. 5890/5988A (coluna capilar HP1, 12,00 m, diâm.

interno 0,02 mm, gás de arraste He, a vazão de 20,00 ml/min. temp. do forno inicial 100°C e final 300°C com variação de 20°C/min., EI=70 eV.), existente na Central Analítica, IQ, USP.

5.2 - *Byrsonima variabilis* Juss.

5.2.1 - Coleta e identificação botânica

Coletaram-se flores, folhas, caule e raiz de espécimen encontrada nas proximidades do Campus Universitário da UFOP, Morro do Cruzeiro, Ouro Preto, Minas Gerais. O local da coleta, próximo à sub-estação distribuidora da CEMIG, apresentava-se como um campo aberto e com o solo coberto por canga (concentração de hidróxido de ferro na superfície do solo). Esta espécie pode também ser encontrada em campos abertos com o solo sem canga, em regiões rupestres [19] e em áreas de cerrado [1].

A coleta foi realizada em meados de outubro de 1986 e a espécie identificada pelo Prof. Dr. José Badini, Departamento de Ciências Biológicas, ICEB, UFOP, Ouro Preto, Minas Gerais. A exsicata correspondente a esta espécie (Nº 27300) encontra-se depositada no Herbário José Badini deste Departamento.

5.2.2 - Extração, isolamento e purificação dos constituintes químicos orgânicos

As flores, depois de secas à temperatura ambiente.

foram trituradas em um moinho de grãos. O pó obtido (1,40 Kg) foi extraído a frio com hexano e etanol, sucessivamente, até a exaustão. As soluções hexânica e etanólica, obtidas após filtração, foram, separadamente, concentradas sob vácuo em um evaporador rotativo.

O extrato (29,40 g) hexânico (BVFH) não foi trabalhado.

O extrato (161,80 g) etanólico (BVFE) seco foi submetido a um processo de fracionamento em sílica-gel (190,00 g), Esquema 8, pág. 161), usando CHCl_3 , AcOEt e MeOH como eluentes.

A elaboração do eluato (BVFE-1) clorofórmico (9,80 g) não conduziu a resultados satisfatórios, isto é, não levou ao isolamento de substâncias em quantidade suficiente e com um grau de pureza desejável.

O eluato (26,40 g) acetato de etila (BVFE-2) foi fracionado em coluna de sílica-gel (338,00 g utilizando-se como solventes: éter, éter/AcOEt [(7:3), (1:1) (3:7)], AcOEt. Obtiveram-se 220 frações, sendo cada fração de 200,00 ml. Através da análise em CCDC, estas frações foram reunidas em 16 grupos de frações (Tab. 25, pág. 164):

Fração 7-9 (119,00 mg): material de coloração amarela; a CCD de sílica revelou a presença de duas substâncias com às muito próximos. Recristalizações sucessivas em acetona conduziram às substâncias BVFE-21 (33,00 mg, cristais amarelos, pf 298-299°C) e BVFE-22 (18,00 mg, cristais incolores, pf 242-243°C). O estado de pureza destas substâncias foi confirmado através da análise em CCD de sílica, usando-se três sistemas diferentes de eluentes.

Fração 26: material de coloração castanha; a análise por CCD de sílica, empregando-se como solvente o éter etílico, indicou a presença de várias substâncias. Tentativas de recristalização da amostra em acetona e a adição, gota a gota, de éter etílico até a turvação, levaram, após resfriamento, à cristalização. A água-mãe foi separada com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, repetindo-se o processo até a purificação do material cristalino. Este material (30,00 mg), codificado com a sigla BVFE-23, mostrou-se bastante insolúvel nos solventes orgânicos usuais.

A substância BVFE-23 (25,00 mg) foi acetilada com anidrido acético (1,00 ml) e piridina (1,00 ml). O derivado acetilado (BVFE-23AC, 24,00 mg) apresentou pf 158-159°C.

As outras frações reunidas não foram trabalhadas.

O eluato metanólico não foi estudado.

5.3 - *stigmaphyllon tomentosum* Juss.

5.3,1 - Coleta e identificação botânica

O material desta espécie foi coletado na última semana de fevereiro de 1987 em um campo aberto, junto à margem esquerda (em direção a Belo Horizonte) da Rodovia dos Inconfidentes, entre os quilômetros 76 e 77, nas proximidades do Colégio D. Bosco, distrito de Cachoeira do Campo, município de Ouro Preto, Minas Gerais. Coletaram-se flores, folhas, caule e raízes. As flores foram contaminadas por fungos, devido ao tempo chuvoso da época e à dificuldade de

armazenagem. Por isto, não foram estudadas.

A espécie foi também classificada pelo Prof. Dr. José Badini, encontrando-se a exsicata (Nº 27. 301) arquivada no Herbário José Badini. do Departamento do Ciências Biológicas, ICEB, UFOP, Ouro Preto, Minas Gerais.

5.3.2 - Extração, isolamento e purificação dos constituintes químicos orgânicos

O material botânico coletado (caule, folhas e raízes) foi seco e depois triturado em moinho mecânico. Obtiveram-se, na forma de pó, 2,20 kg de caule, 2,10 kg de folhas e 0,75 kg de raízes. Estes materiais foram tratados, separada e sucessivamente, com hexano, diclorometano, acetato de etila e etanol. As soluções resultantes foram filtradas e concentradas, à pressão reduzida, em evaporador rotativo, obtendo-se:

| EXTRATOS: | Caule | Folhas | Raízes |
|------------------|--------------|---------------|---------------|
| Hexânico | 4,10 g | 8,10 g | 8,30 g |
| Diclorometânico | --- | 25,20 g | 2,80 g |
| Acetato de etila | --- | --- | 47,20 g |
| Etanólico | 45,60 g | 47,20 g | 30,80 g |

A análise do espectro de RMN¹H do extrato hexânico do caule (STCH) mostrou a ausência de substâncias triterpênicas.

Este material (4,10 g) foi lavado sucessivamente com

metanol, fornecendo uma fração sólida impura (0,70 g) e um óleo contaminado ainda por sólidos (3,30 g). A CCDC destas frações (solvente clorofórmio) indicou que o processo de lavagens usado não foi eficiente, constando-se a presença de, no mínimo, seis substâncias no material oleoso e quatro na fração sólida. Tentativa de recristalização do sólido não produziu resultados satisfatórios. Por isto, o material foi submetido a CC de sílica-gel, coletando-se 122 frações, sendo cada fração de 20,00 ml. Estas foram reunidas, após a CCD de sílica, em 6 grupos de frações. Os espectros IV e de RMN'H das frações purificadas indicaram tratar-se de glicerídios, sendo, então, deixadas para um trabalho posterior de identificação. Com base neste resultado, o material oleoso foi também deixado para outra oportunidade.

O extrato etanólico do caule (45,60 g) não foi trabalhado.

A análise do espectro de RMN'H do extrato hexânico da raiz (8,30 g) mostrou sinais interessantes. Montou-se uma coluna de acetato de celulose, usando-se sílica-gel como adsorvente e como eluente o diclorometano. Foram coletadas três frações fora da coluna. A coluna foi seccionada em três partes, sendo cada parte extraída com hexano e depois com clorofórmio. Esta elaboração forneceu, portanto, seis frações. Os espectros IV e de RMN'H aconselharam o adiamento do estudo destas frações, o que será feito, futuramente, tendo em vista o objetivo de se buscar os iridóides.

Os extratos diclorometano (2,80 g), acetato de etila (7,30 g) e etanólico (30,80 g) não foram estudados.

Durante o processo de concentração das soluções de extração de acetato de etila e etanol (destilação à pressão reduzida), houve a formação de espumas, indicando, provavelmente, a presença de saponinas.

A preferência pelo fracionamento dos estratos obtidos da extração das folhas, foi devido ao fato de a primeira referência disponível [7] relatar o isolamento de iridóides nas folhas. Só posteriormente, foi relatado o isolamento nas raízes, não sendo feita nenhuma menção ao estudo do caule [8].

O espectro de RMN^1H do extrato (8,10 g) hexânico das folhas (STFH) indicou a presença de substâncias triterpênicas. Com o objetivo de fracionar este extrato, foi feita uma partição. O material foi dissolvido em éter de petróleo e extraído com uma solução de $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (9:1). Houve a formação de uma interface, sendo a mesma separada (Esquema 9, pág. 162).

A interface, codificada com a sigla STFH-1, depois de seca, resultou numa massa sólida (1,00g), que foi submetida a uma CC filtrante de sílica (14,00g), usando-se como solvente o diclorometano. Recolheram-se 140 frações, sendo cada fração de 20,00ml. Através da CCDC estas foram reunidas em oito grupos de frações Tab. 26, pág. 165).

A recristalização em acetona dos quatro primeiros grupos forneceu, respectivamente, as substâncias puras: STFH-11, STFH-12, STFH-13 e STFH-14. Todas estas substâncias revelaram pf em torno de $76-78^\circ\text{C}$. Os espectros de massas e de RMN^1H indicaram tratar-se de glicerídios, sendo deixado para

depois a total elucidação estrutural.

As demais frações não puderam ser trabalhadas em função da pouca quantidade e da dificuldade de purificação.

O resíduo (2,90 g MeOH/H₂O (Esquema 9, pág. 162), codificado com a sigla STFH-3, obtido da partição do extrato hexânico das folhas, foi fracionado em CC de sílica-gel (90,00 g). Utilizaram-se como eluentes: C₆H₁₄/CHCl₃ (8: 2; 1:1; 3:7) e CHCl₃. Recolheram-se 82 frações, sendo cada fração de 20,00 ml. Estas frações foram reunidas em oito grupos, através da análise por CCD de sílica (Tab. 27, pág. 166).

Frações 3-5: material de coloração amarela, a análise por CCD de sílica, usando hexano como solvente, indicou a presença a de, pelo menos, duas substâncias. Recristalização sucessiva em MeOH forneceu um sólido cristalino branco, codificado com a sigla STFH-31 (16,4 mg), pf 242-244°C. A CCD de sílica, usando-se três sistemas diferentes de eluentes [CH₂Cl₂, CH₂Cl₂/CHCl₃ (1:1) e CHCl₃], revelou a presença de duas substâncias. O trabalho de determinação estrutural envolveu a mistura.

Frações 9-20: material branco; a análise por CCD de sílica, usando como solvente CHCl₃, mostrou a presença de uma única substância. Recristalização em MeOH produziu um sólido cristalino branco. A CCD de sílica, utilizando-se três sistemas diferentes de eluentes [CH₂Cl₂, CH₂Cl₂/CHCl₃ (1:1) e CHCl₃], confirmou a presença de apenas uma substância, codificada com a sigla STFH-32 (10,50 mg), pf 178-180°C.

Fração 21-31: material de coloração amarela; a análise por CCD, usando como solvente o CHCl₃, indicou a

presença de duas manchas. Recristalização em MeOH forneceu um sólido cristalino branco. A CCD de sílica, usando-se três sistemas diferentes de eluentes [CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ (1:1) e CHCl_3], revelou a presença de uma substância, codificada com a sigla STFH-33 (20,00 mg), pf 120-122°C.

O resíduo (4,20 g) do éter de petróleo, (Esquema 9, pág. 162), codificado com a sigla STFH-2, obtido da partição do extrato hexânico das folhas, foi submetido a CC de sílica (130.00 g), utilizaram-se como solventes [C_6H_{14} , $\text{C}_6\text{H}_{14}/\text{CHCl}_3$ (9:1; 7:3; 1:1; 3:7), CHCl_3 e $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (9:1)], Recolheram-se 430 frações, sendo cada fração de 100,00 ml. Estas frações foram reunidas em 22 grupos, após análise por CCD de sílica (Tab. 28, pág. 167):

Fração 138-148: material branco, Pf 268-270°C, parcialmente solúvel em MeOH, mesmo a quente. A CCD de sílica, utilizando-se como solvente $\text{C}_6\text{H}_{14}/\text{CHCl}_3$ (1:1), indicou a presença de, pelo menos, três substâncias. A partir da informação do espectro IV (presença de hidroxilas) e da dificuldade de recristalização, este material foi submetido a uma acetilação. O produto acetilado foi analisado por CCD de sílica, usando-se três sistemas diferentes de eluentes [C_6H_{14} , $\text{C}_6\text{H}_{14}/\text{CHCl}_3$ (1:1) e $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ (1:1)], constatando-se a presença de uma única substância, codificada com a sigla STFH-21 (18,00 mg), pf 242-244°C.

As substâncias STFH-21 e STFH-31 foram comparadas através da CCD de sílica, com um padrão de fridolina. A eluição, em três sistemas diferentes de solventes [C_6H_{14} , $\text{C}_6\text{H}_{14}/\text{CHCl}_3$ (1:1) e CHCl_3] indicou a identidade de STFH-21 e de STFh-31 com a fridolina. Esta análise comparativa confirmou a presença de uma outra substância em

STFH-31, além da fridolina.

Fração 188-209: material branco, a análise por CCD de sílica, usando como solvente $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (97:3), mostrou a presença de pelo menos duas substâncias. Recristalização em MeOH produziu um sólido cristalino branco. A CCD de sílica, utilizando-se três sistemas diferentes de eluentes [C_6H_{14} , $\text{C}_6\text{H}_{14}/\text{CHCl}_3$ (1:1), e CHCl_3], indicou a presença de uma única substância, codificada com a sigla STFH-22 (13,60 mg), pf 176-178°C.

As substâncias STFH-22 e STFH-32 foram comparadas, através da CCD de sílica. A eluição, em três sistemas diferentes de solventes [C_6H_{14} , $\text{C}_6\text{H}_{14}/\text{CHCl}_3$ (1:1) e CHCl_3], confirmou a identidade destas substâncias.

Fração 252-280: material branco, a análise por CCD de sílica, utilizando-se como eluente $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (97:3), indicou a presença de pelo menos três substâncias. Recristalização em MeOH forneceu um sólido cristalino branco. A CCD de sílica, usando-se três sistemas diferentes de solventes [CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ (1:1) e CHCl_3] mostrou a presença de somente uma substância, codificada com a sigla STFH-23 (31,20 mg), pf 136-138°C.

As substância as STFH-23 e STFH-33 foram comparadas através de CCD de sílica, com um padrão de β -sitosterol. A eluição, em três sistemas diferentes de solventes [CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ (1:1) e CHCl_3], mostrou a identidade de STFH-23 e de STFH-33 com o β -sitosterol.

Os espectros IV e de RMN¹H do extrato (47,20 g) etanólico das folhas (STFE) indicaram a presença de substâncias aromáticas. Com o objetivo de fracionar este extrato, foi feita uma partição. O material foi dissolvido em uma solução de MeOH/H₂O (1:2) e extraído, sucessivamente, com hexano, clorofórmio e acetato do etila (Esquema 10, pág. 163).

Os resíduos hexânico (7,50g), codificado com a sigla STFE-1 (Esquema 10, pág. 163), e clorofórmio (5,70 g), codificado com a sigla STFE-2 (Esquema 10, pág. 163) não foram elaborados.

O resíduo (6,50 g) de acetato do etila (Esquema 10, pág. 163), codificado com a sigla STFE-3, obtido da partição do extrato etanólico das folhas, foi fracionado em CC de sílica-gel (200,00 g). Utilizaram-se como eluentes: CHCl₃/MeOH [(95:5), (9:1), (85:15) (8:2), (75:25), (7:3), (65:35), (45:55)], AcOEt/MeOH [(8:2), (7:3) (3:2), (1:1), (2:3) (3:7)]. Recolheram-se 286 frações, sendo cada fração de 125,00 ml. Estas frações foram reunidas em cinco grupos, através da análise por CCD de sílica (tab. 29, pág. 168).

Fração 4-26: material de coloração escura, codificado com a sigla STFE-31. A análise por CCD de sílica, usando a acetona como eluente, indicou a presença de pelo menos duas substâncias. A CC possibilitou a separação de duas substâncias puras, codificadas com as siglas STFE-31A e STFE-31B. A elucidação estrutural destas substâncias está em andamento.

Frações 42-217: material amarelo escuro. Lavagens com acetona levaram a uma substância sólida. Recristalização em acetona produziu cristais amarelados, pf 194-196°C,

codificado coma sigla STFE-33.

A partir da fração 287 o material obtido é insolúvel em MeOH. Por este motivo, estas e as demais frações foram recolhidas em um mesmo balão e serão posteriormente acetiladas.

5.4 - Reação de acetilação

As frações 26 (BVFE-23), 42-217 (STFE-32 e 138-148 (STFH-21) foram acetiladas.

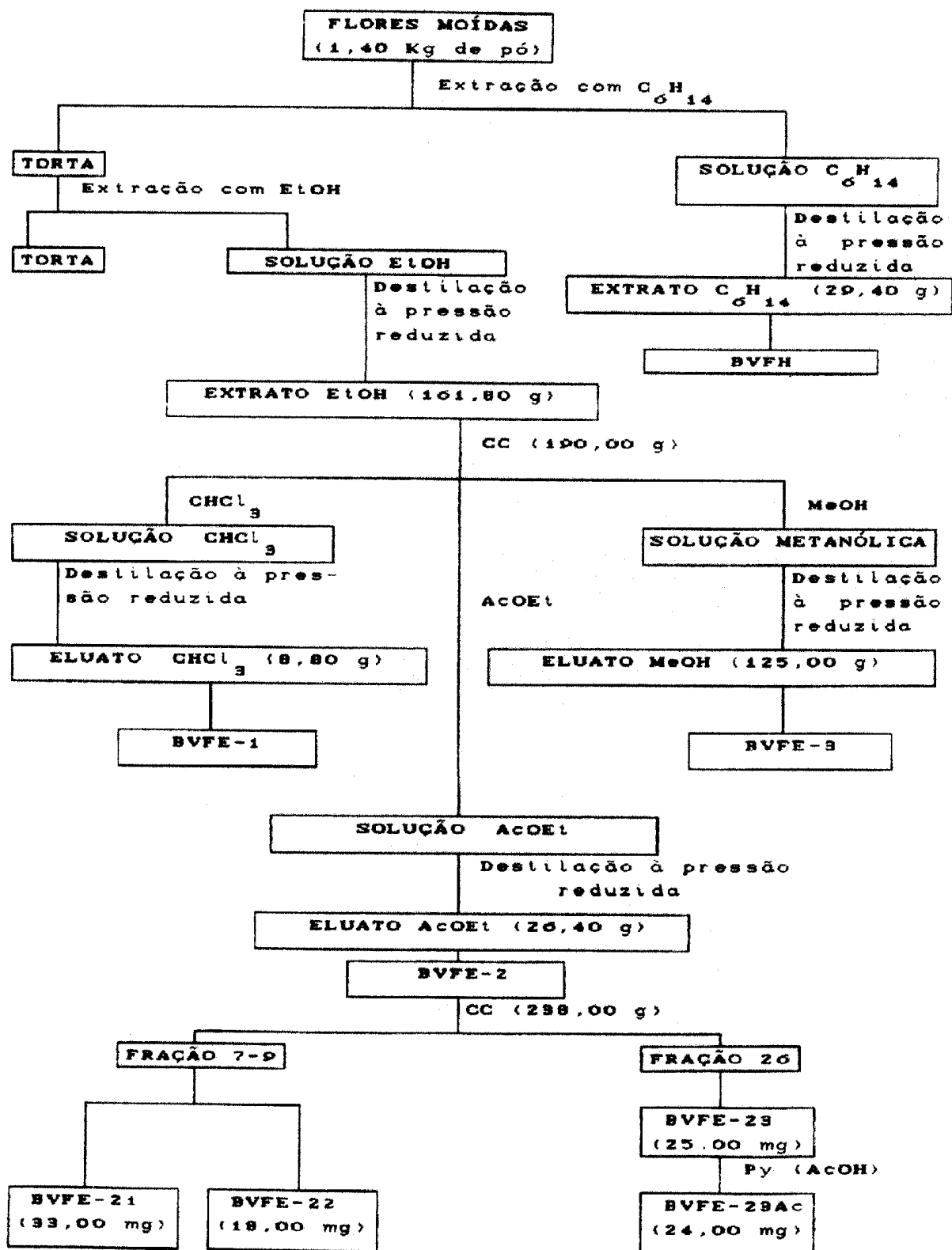
A acetilação de BVFE-23 não foi eficiente, o derivado acetilado forneceu espectros mal-resolvidos, daí a necessidade de uma nova acetilação. Esta não foi realizada pela inexistência de amostra.

A STFE-32 (100,00 mg) foi dissolvida em piridina (2,00ml e anidrido acético (3,00 ml) e mantidos em repouso durante 24 horas, à temperatura ambiente. A seguir, a mistura reacional foi vertida em água gelada e extraiu-se, exaustivamente, com clorofórmio. A solução clorofórmica foi tratada com uma solução a 10% de ácido clorídrico, lavada com água destilada e seca com sulfato de sódio anidro. A destilação, à pressão reduzida, do clorofórmio forneceu o derivado acetilado (STFE-32Ac), purificado em CC de sílica.

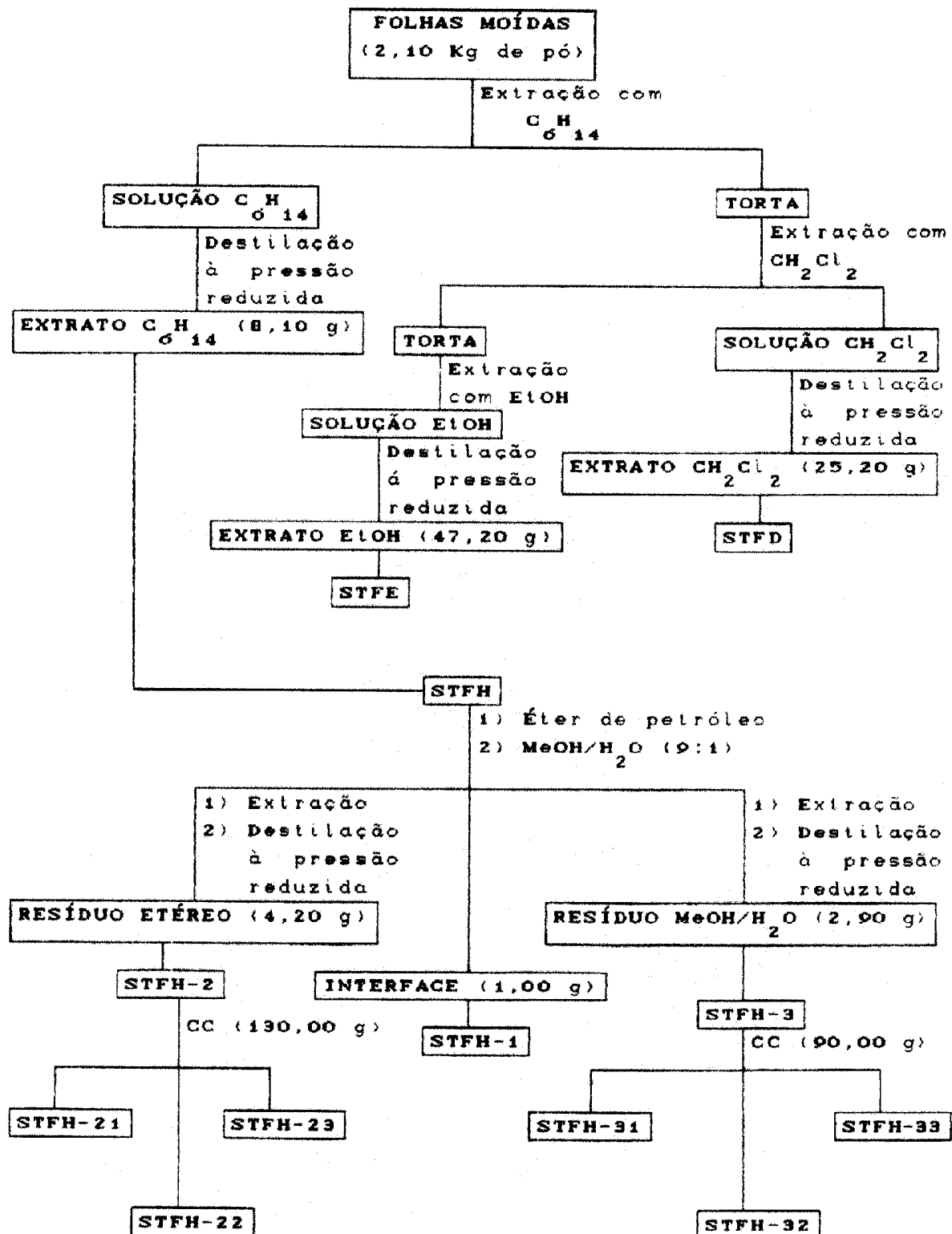
O derivado acetilado obtido de STFH-21, através da CCD de sílica, utilizando-se três sistemas diferentes de eluentes, mostrou-se idêntico a SFTH-31. Este resultado indicou que houve acetilação da impureza, presente em pequena

quantidade nas frações 138-148, porém, em quantidade suficiente para interferir na solubilidade e no processo de recristalização. A não acetilação de STFH-21 está de acordo com a estrutura (100) (Tabs. 10 e 13, págs. 60 e 64), um dos componentes presente na mistura de STFE-31: [(100) (Tabs. 10 e 13, págs. 60 e 64) e (111) (Tab. 13, pág. 64)].

Esquema 8 - Isolamento de BVFE-21, BVFE-22 e BVFE-23



Esquema 9 - Isolamento de STFH-31, STFH-32 e STFH-33



Esquema 10 - Isolamento de STFE-32

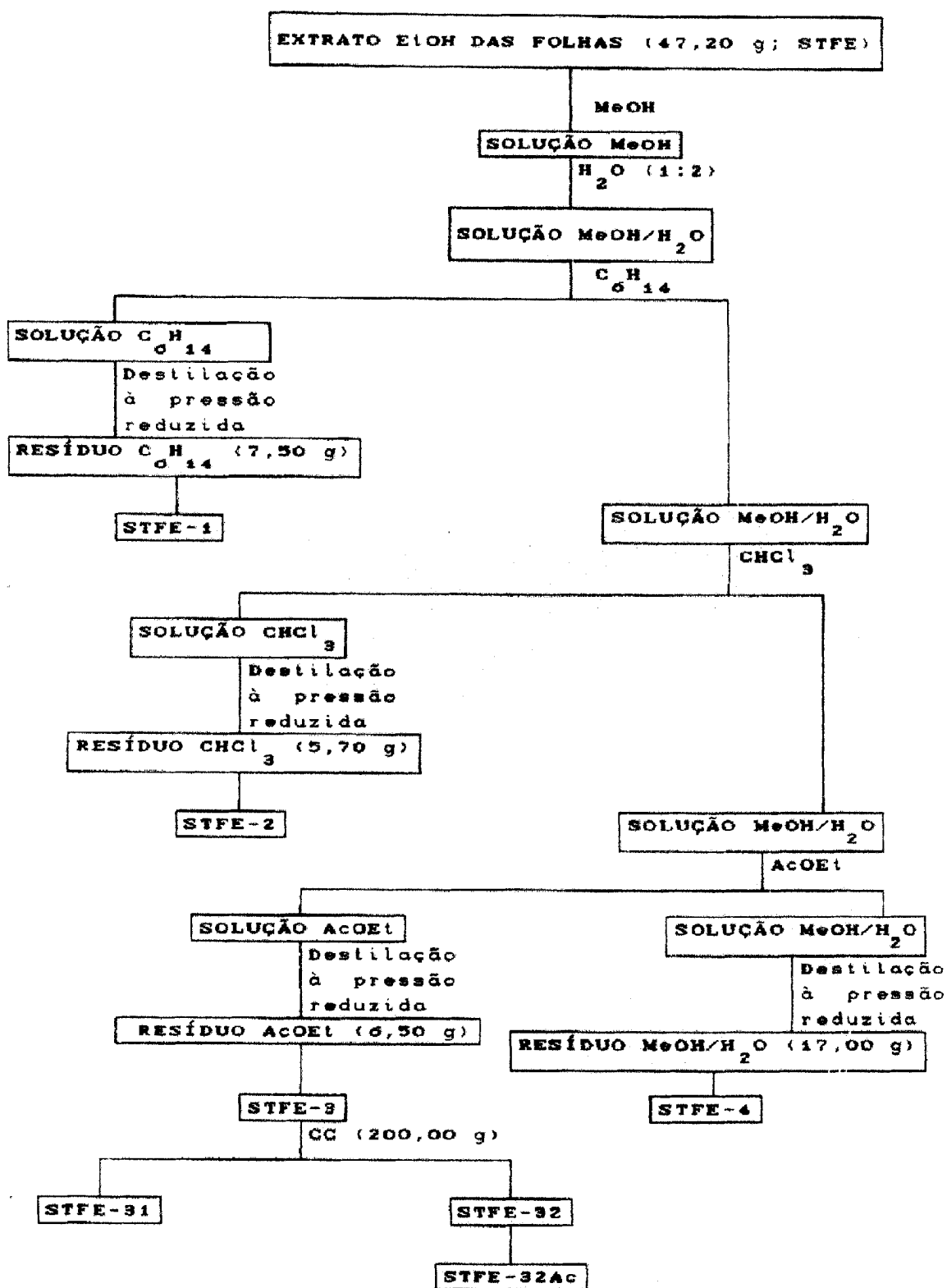


Tabela 25 - Cromatografia em coluna de sílica do eluato (26,40 g) acetato de etila (BVFE-2), obtido do fracionamento do extrato etanólico das flores (BVFE)

| Eluente | Frações | | Substâncias Isoladas |
|--------------------------|-----------|----------|----------------------|
| | Coletadas | Reunidas | |
| Éter etílico | 1-21 | 1-2 | -- |
| | | 3 | -- |
| | | 7-9 | BVFE-21 |
| | | | BVFE-22 |
| | | 14-16 | -- |
| Éter etílico/AcOEt (7:3) | 22-68 | 17-20 | -- |
| | | 21-25 | -- |
| | | 26 | BVFE-23 |
| | | 27-49 | -- |
| | | 50-67 | -- |
| Éter etílico/AcOEt (1:1) | 69-96 | 68-88 | -- |
| | | 89-96 | -- |
| | | | -- |
| Éter etílico/AcOEt (3:7) | 97-119 | 97 | -- |
| | | 98-106 | -- |
| | | 107-119 | -- |
| AcOEt | 120-215 | --- | -- |
| MeOH | 216-220 | --- | -- |

Tabela 26 - Cromatografia em coluna de sílica (filtrante) da interface [(STFH-1), 1,00 g], obtida pela partição do extrato hexânico das folhas (STFH)

| Eluente | Frações reunidas | Substâncias isoladas |
|---------------------------------|------------------|----------------------|
| CH ₂ Cl ₂ | 1-2 | STFH-11 |
| | 3-4 | STFH-12 |
| | 5-8 | STFH-13 |
| | 9-12 | STFH-14 |
| | 13-43 | -- |
| | 44-80 | -- |
| | 51-118 | -- |
| | 119-140 | -- |

Tabela 27 - Cromatografia em coluna de sílica do resíduo (2,90 g) MeOH/H₂O (STFH-3), obtido por partição do extrato hexânico das folhas (STFH)

| Eluente | Frações | | Substâncias isoladas | |
|---|-----------|----------|----------------------|---------|
| | Coletadas | Reunidas | | |
| C ₆ H ₁₄ /CHCl ₃ | (8:2) | 1-5 | 3-5 | STFH-31 |
| | (1:1) | 6-24 | 6-8 | STFH-32 |
| | (3:7) | 25-70 | 9-20 | STFH-33 |
| CHCl ₃ | | 71-84 | 21-31 | -- |
| | | | 32-36 | -- |
| | | | 37-49 | -- |
| | | | 51-58 | -- |
| | | | 59-84 | -- |

Tabela 28 - Cromatografia em coluna de sílica do resíduo (4,20 g) do éter de petróleo (STFH-2), obtido através da partição do extrato hexânico das folhas (STFH)

| Eluente | Frações | | |
|--------------------------|-----------|----------|----------------------|
| | coletadas | reunidas | substâncias isoladas |
| C_6H_{14} | 1-136 | 1-19 | -- |
| $C_6H_{14}/CHCl_3$ (9:1) | 137-246 | 20-25 | -- |
| | (7:3) | 248-304 | 26-48 |
| | (1:1) | 305-324 | 49-61 |
| | (3:7) | 325-347 | 62-72 |
| | --- | 73-76 | -- |
| $CHCl_3$ | 348-419 | 79-82 | -- |
| | --- | 83-97 | -- |
| $CHCl_3/MeOH$ (9:1) | 420-430 | 98-119 | -- |
| | --- | 120-137 | -- |
| | --- | 138-148 | STFH-21 |
| | --- | 149-153 | -- |
| | --- | 155-165 | -- |
| | --- | 166-187 | -- |
| | --- | 188-209 | STFH-22 |
| | --- | 210-221 | -- |
| | --- | 221-251 | -- |
| | --- | 252-290 | STFH-23 |
| | --- | 291-322 | -- |
| | --- | 323-359 | -- |
| | --- | 360-401 | -- |
| --- | 402-430 | -- | |

Tabela 29 - Cromatografia em coluna de sílica do resíduo (6,50 g) acetato de etila (STFE-3), obtido através da partição do extrato etanólico das folhas (STFE)

| Eluente | Frações | | Substâncias isoladas | |
|--------------------------------|-----------|----------|----------------------|---------|
| | Coletadas | Reunidas | | |
| CHCl ₃ /MeOH (95:5) | 1-20 | 1-3 | -- | |
| | (9:1) | 21-32 | 4-26 | STFH-31 |
| | (95:15) | 33-137 | 27-41 | -- |
| | (8:2) | 138-164 | 42-217 | STFH-32 |
| | (75:25) | 165-180 | 218-286 | -- |
| | (7:3) | 181-198 | --- | -- |
| | (65:35) | 199-211 | --- | -- |
| | (45:55) | 212-227 | --- | -- |
| AcOEt/MeOH (8:2) | 228-245 | --- | -- | |
| | (7:3) | 246-254 | --- | -- |
| | (3:2) | 255-262 | --- | -- |
| | (1:1) | 263-269 | --- | -- |
| | (2:3) | 270-286 | --- | -- |

6 - DADOS FÍSICOS DOS CONSTITUINTES ISOLADOS DE *Byrsonima variabilis* JUSS. e de *Stigmaphyllon tomentosum* JUSS.

6.1 - BVFE-21 (104)

Cristais amarelos (CH_3COCH_3), p.f. 298-299°C.

IV (KBr, cm^{-1}): 3450, 3295 (OH), 1705, 1255, 1045 (éster), 1620, 1535 (aromático), Fig. 3, pág. 86.

RMN¹H [60,00 MHz, CD_3COCD_3 , δ , J(Hz)]: 7,10 (sl, H-2,6), 4,22 (q, CH_2 , 7,00), 1,30 (t, CH_3 , 7,00), Fig. 5, pág. 88.

E.M. [m/z (%): 198 (M^+ , 40,00), 183 (4,00), 170 (18,00), 153 (100,00), 125 (20,00), 79 (9,00) e 71 (3,00).

6.2 - BVFE-22a (105) e BVFE-22b (106)

Cristais incolores.

IV (KBr, cm^{-1}): 3350 (OH), 1635 (CO), 1600, 1533, 1496 (aromático), 1270, 1258, 1219, 1200, 1130, 1085, 1068, 1025 (C-OR).

Fig. 6, pág. 89.

RMN¹H (200,00 MHz, CD_3COCD_3 , δ , J(Hz)) : 105,
 7,03 (sl, H-2'), 6,87 (sl, H-5', 6'), 5,96 (s, H-6,8), 5,38 (dd, 12,61 e 3,07, H-2ax.), 3,14 dd, 17,14 e 12,61, H-3ax.) e 2,71 (dd, 17,14 e 3,07, H-eq.); 106, 7,81 (d, 2,20, H-2'), 7,69

(dd, 8,20 e
 2,20, H-
 6'), 6,90
 (d, 8,20,
 H-5'), 6,80
 s, H-3),
 6,57 (d,
 2,00, H-8)
 e 6,32 (d,
 2,00, H-6),
 Fig. 7,
 pág. 90.

RMN¹³C (50,30 MHz, CD₃COCD₃, δ): 105, 80,37 (C-2),
 43,96 (C-3), 197,62
 (C-4), 164,72
 (C-5), 97,19 (C-6),
 167,88 (C-7), 92,26
 (C-8), 165,86 (C-
 9), 103,57 (C-10),
 131,72 (C-1'),
 115,15 (C-2'), 146
 (C-3'), 146,87 (C-
 4'), 116,43 (C-5'),
 118,58 (C-6'); 106,
 99,57 (C-6), 94,87
 (C-8), 122,00
 (C-1'), 115,15 (C-

2'), 146,80 (C-3'),
 149,00 (C-4'),
 116,43 (C-5'),
 118,58 (C-6'), Fig.
 9 pág. 92.

EM [m/z (%): 288 (M⁺, 0,12), 256 (0,22), 250
 (0,15), 210 (0,11), 190 (0,08), 170
 (25,00), 153 (100,00), 138 (5,19),
 125 (26,08), 107 (6,34), 79 (21,16),
 55 (6,31) e 39 (19,70).

6.3 - BVFE-23 (110)

Cristais amarelos [CH₃COCH₃/(CH₃CH₂O)₂].

IV (KBr, cm⁻¹): 3480, 3390, 3180 (OH), 1860 (CO),
 1620, 1600, 1565, 1515 (aromático),
 1290, 1205, 1125, 1075 (C-OR), Fig.
 10, pág. 93).

RMN¹H [200,00 MHz, CD₃SOCD₃, δ, J(Hz)]: 7,76 (d,
 8,41 e 2,17,
 H-6'), 7,59
 (d, 2,17, H-
 2'), 6,93
 (d, 8,41,
 H-5'), 6,49
 (d, 2,12, H-
 8), 6,29 (d,
 2,12, H-6),

5,37 (d,
5,18, 1''),
3,26 - 3,65
(m, H-1''),
Fig. 11,
pág. 94.

EM [m/z (%): (M⁺, ausente), 317 (100,00), 154
(16,00), 148 (15,00), 138 (15,00), 81
(39,00) e 67 (25%), Fig. 12, pág. 95.

6.4 - STFH-31a (100) e STFH-31b (111)

Cristais incolores (MeOH), pf 242-244°C.

IV (KBr, cm⁻¹): 3500 (OH), 1710 (CO), Fig. 13, pág.
96.

RMN¹H (200,00 MHz, CDCl₃, δ): 110, 2,26 (t, H-2);
111, 3,73 (m, H-3);
CH₃, 1,46 (d), 1,36
(s), 1,17 (s), 1,20
(s), 1,04 (s), 1,00
(s), 0,95 (s) e 0,91
(s), Fig. 13, pág. 96.

RMN¹³C (50,30 MHz, CDCl₃, δ): 22,24 (C-1), 41,44
(C-2), 213,24 (C-3),
58,20 (C-4), 42,09
(C-5), 41,25 (C-6),
17,51 (C-7), 53,08
(C-8), 37,40 (C-9),

59.49 (C-10), 35.56
 (C-11), 32.39 (C-12),
 38.24 (C-13), 39.62
 (C-14), 30.46 (C-15),
 35.97 (C-16), 29.96
 (C-17), 42.77 (C-18),
 35.31 (C-19), 38.12
 (C-20), 32.73 (C-21),
 39.22 (C-22), 6.77
 (C-23), 14.63 (C-24),
 17.00 (C-25), 18.61
 (C-26), 20.21 (C-27),
 32.06 (C-28), 31.76
 (C-29) e 34.92 (C-30);
 111, 15.57 (C-1),
 35.16 (C-2), 72.69
 (C-3), 49.13 (C-4),
 37.80 (C-5), 41.25
 (C-6), 1751 (C-7),
 53.14 (C-8), 37.80
 (C-9), 61.29 (C-10),
 35.15 (C-11), 30.61
 (C-12), 38.24 (C-13),
 39.62 (C-14), 32.38
 (C-15), 36.03 (C-16),
 29.66 (C-17), 42.77
 (C-18), 35.52 (C-19),

38,12 (C-20), 32,73
 (C-21), 39,22 (C-22),
 11,70 (C-23), 16,35
 (C-24), 17,90 (C-25),
 18,20 (C-26), 20,07
 (C-27), 32,06 (C-28),
 31,76 (C-29) e 34,97
 (C-30), Figs. 16 e 17.
 págs. 99 e 100.

EM (m/z (%): 426 (M⁺, ausente), 275 (8,00), 273
 (5,00) e 205 (25,00), Fig. 14, pág.
 97.

6.5 - STFH-32a (94), STFH-32b (96) e STFH-32c (112)

Cristais incolores (MeOH), pf 178-180°C.

IV (KBr, cm⁻¹): 3300 (OH), 1660, 1630 (C=C), 985-830
 (C=C-H), Fig. 18, pág. 101.

RMN¹H [200,00 MHz, CDCl₃, δ, J(Hz)]: 94, 5,19 (t1,
 4,00, H-12),
 4,57 (sl, H-29)
 e 3,23 (dd,
 9,00 e 6,30,
 H-3); 96, 5,14
 (t1, 4,00,
 H-12), 4,65
 (sl, H-29) e
 3,23 (dd, 9,00

e 6,30, H-3);
 112, 3,23 (dd,
 9,00 e 6,30,
 H-3) e 1,6 (s,
 H-30); CH₃,
 1,14 (s), 1,08
 (s), 0,97 (s),
 0,94 (s), 0,88
 (s) e 0,78 (s).

Fig. 20, pág.
 103.

RMN¹³C (50,30 MHz, CDCl₃, δ): 94, 38,61 (C-1), 27,25
 (C-2), 79,04 (C-3),
 38,81 (C-4), 55,20
 (C-5), 18,36 (C-6),
 32,67 (C-7), 38,60 (C-
 8), 47,66 (C-9), 36,95
 (C-10), 23,55 (C-11),
 121,73 (C-12), 145,18
 (C-13), 41,71 (C-14),
 26,06, (C-15), 26,95
 (C-16), 32,50 (C-17),
 47,25 (C-18), 46,48
 (C-19), 31,09 (C-20),
 34,74 (C-21), 37,15
 (C-22), 28,40 (C-23),
 15,56 (C-24), 15,56

(C-25), 16,88 (C-26),
25,98 (C-27), 28,74
(C-28), 33,33 (C-29) e
23,70 (C-30); 96,
38,59 (C-1), 26,95
(C-2), 79,04 (C-3),
38,81 (C-4), 55,20 (C-
5), 18,36 (C-6), 32,95
(C-7), 39,79 (C-8),
47,65 (C-9), 36,95 (C-
10), 23,37 (C-11),
142,42 (C-12), 139,60
(C-13), 11,71 (C-14),
28,11 (C-15), 26,83
(C-16), 32,95 (C-17),
58,09 (C-18), 39,67
(C-19), 39,61 (C-20),
31,26 (C-21), 41,54
(C-22), 28,11 (C-23),
15,66 (C-24), 15,66
(C-25), 16,82 (C-26),
23,28 (C-27), 28,11
(C-28), 23,28 (C-29) e
21,39 (C-30); 112,
38,59 (C-1), 27,43 (C-
2), 79,04 (C-3), 38,02
(C-4), 55,20 (C-5),

18,36 (C-6), 34,28 (C-7), 40,14 (C-8), 50,43 (C-9), 37,15 (C-10), 20,92 (C-11), 25,14 (C-12), 38,02 (C-13), 42,14 (C-14), 26,83 (C-15), 35,57 (C-16), 43,00 (C-17), 48,35 (C-18), 47,88 (C-19), indet. (C-20), 29,86 (C-21), 39,67 (C-22), 28,11 (C-23), 15,48 (C-24), 16,14 (C-25), 16,00 (C-26), 14,57 (C-27), 18,00 (C-28), 109,40 (C-29) e 19,35 (C-30), Figs. 21 e 22, págs. 104 e 105.

EM (M^+ (%)): 426 (M^+ , 4,00), 218 (100,00), 203 (64,00) e 189 (44,00), Fig. 19, pág. 102.

6.6 - STFH-33 (71 e 72)

Cristais incolores (MeOH), pf 136-138°C.

IV (KBr, cm^{-1}): 3420 (OH), 960 (C=C), Fig. 23, pág.

RMN¹H (200,00 MHz, CDCl₃, δ): 5,35 (dl, H-6) e 3,52
(m, H-3).

RMN¹³C (50,30 MHz), CDCl₃, δ): 37,27 (C-1), 31,91
(C-2), 71,78 (C-3),
42,29 (C-4), 140,76
(C-5), 121,67 (C-6),
31,85 (C-7), 31,91
(C-8), 50,15 (C-9),
36,50 (C-10), 21,09
(C-11), 39,79 (C-12),
42,29 (C-13), 56,78
(C-14), 24,31 (C-15),
28,23 (C-16), 56,09
(C-17), 11,85 (C-18),
19,36 (C-19), 36,14
(C-20), 19,04 (C-21),
33,97 (C-22), 26,14
(C-23), 45,87 (C-24),
29,19 (C-25), 18,79
(C-26), 19,79 (C-27),
23,08 (C-28) e 11,97
(C-29), Figs. 25 e
26, págs. 108 e
109.

EM [m/z (%): 414 (M⁺, 21,00), 412 (M⁺, 3,00), 399
(14,00) e 396 (35,00), Fig. 24, pág.
107.

6.7 - STFH-32

Cristais amarelos (CH_3COCH_3), pf 194-196°C.

IV (KBr, cm^{-1}): 3400 (OH), 1650 (CO), 1600, 1500
(aromático), Fig. 28, pág. 111.

RMN¹H [200,00 MHz, CD_3OD , δ , J(Hz)]: 117, 7,78 (d,
8,80, H-2' e
6'), 6,93 (d,
8,80, H-3' e
5'), 6,71 (d,
2,10, H-8),
6,45 (d, 2,10,
H-6), 5,55 (sl,
H-1'''), 5,39
(d, 1,50,
H-1''), 4,21
(dd, 3,50 e
1,50, H-2'''),
4,01 (sl, H-
2'''), 3,82
(dd, 9,10 e
3,50, H-3'''),
3,71 (dd, 9,50
e 3,50, H-3''),
3,60 (m,
H-5'''), 3,51
(m, H-4'''),

3,50-3,10 (m,
 H-4'' e 5''),
 1,25 (d, 5,90,
 H-6'''), 0,92
 (d, 5,10,
 H-6''), Fig.
 29, pág. 112.

RMN¹H [200,00 MHz, CDCl₃, δ, J(Hz)]: 117a, 7,89 (d,
 8,00, H-2' e
 6'), 7,26 (d,
 8,00, H-3' e
 5'), 7,07 (d,
 2,30, H-8),
 6,76 (d, 2,30,
 H-6), 5,62 (d,
 1,80, H-1'''),
 5,60 (sl,
 H-2''), 5,54-
 5,50 (H-2'' e
 3'''), 5,41
 (sl, H-1''),
 5,22 (dl,
 10,00, H-3''),
 5,15 (t, 9,00,
 H-4'''), 4,86
 (t, 10,00,
 H-4''), 3,89

(d, 6,30 e
 9,00, H-5'''),
 3,40-3,20 (m,
 H-5''), 2,40
 (s, H-OAc),
 1,21 (d,d,
 3,00, H-6''') e
 0,84 (d, 6,00,
 H-6''), Fig.
 30, pág. 115.

RMN¹³C (50,30 MHz, MeOD, δ): 117, 157,97 (C-2),
 131,99 (C-3), 179,69
 (C-4), 162,92 (C-5),
 99,76 (C-6), 163,46
 (C-7), 95,56 (C-8),
 157,97 (C-9), 103,46
 (C-10), 122,32 (C-1'),
 131,95 (C-2' e 6'),
 116,56 (C-3' e 5'),
 159,73 (C-4'), 103,46
 (C-1''), 72,08 (C-2''),
 71,60 (C-3''), 73,13
 (C-4''), 71,26 (C-5''),
 17,68 (C-6''), 100,50
 (C-1'''), 72,08 (C-
 2'''), 72,08 (C-3'''),
 73,56 (C-4'''), 71,26

(C-5''') e 18,18 (C-6'''), Fig. 32, pág. 116.

RMN¹³C (50,30 MHz, CDCl₃, δ): 117a, 157,44 (C-2), 136,63 (C-3), 172,38 (C-4), 152,56 (C-5), 109,31 (C-6), 159,13 (C-7), 101,71 (C-8), 154,89 (C-9), 112,69 (C-10), 121,91 (C-1'), 130,22 (C-2' e 6'), 122,06 (C-3' e 5'), 156,63 (C-4'), 95,62 (C-1''), 69,02 (C-2''), 68,57 (C-3''), 70,32 (C-4''), 68,10 (C-5''), 16,67 (C-6''), 98,08 (C-1'''), 70,20 (C-2'''), 68,73 (C-3'''), 70,45 (C-4'''), 67,84 (C-5''') e 17,35 (C-6'''), Fig. 33, pág. 117.

EM [m/z (%): 578 (M⁺, ausente), 358 (0,09), 328 (0,64), 286 (100), 257 (7,50), 229 (5,00), 213 (2,90), 153 (2,75), 121 (13,39) e 43 (9,67, Fig. 39, Pág. 124.

7 - REFERÊNCIAS

- 1 - ZURLO, M. A. (1977) *Rev. Esc. Farm. Ouro Preto*, V.5, n.6, p. 18-20.
- 2 - MENEZES, N. L. de, GIULIETTI, A.M.(1986) *Ciência Hoje*. Rio de Janeiro, v.5, n.25, p.38-44.
- 3 - BADINI, J. (1975) *Rev. Esc. Farm. Ouro Preto* . v. 3. n.4, p. 9-12.
- 4 - LISBOA, M.A. (1974) *Rev. Esc. Farm. Ouro Preto*, v. 2, n.4, p.7-10.
- 5 - GOODLAN, R., FERRI, M. G. (1979) *Ecologia do cerrado*. Belo Horizonte: Itatiaia, p. 53-54.
- 6 - DORST, J. (1973) *Antes que a natureza morra*. São Paulo: Edgard Blucher, 394p.
- 7 - SAINTY, D. et al. (1981) *J. Nat. Prod. Cincinnati*, v.44, n.5, p.578-8, set./out..
- 8 - DAVIOUD, E. et al. (1985) *Plant. Med.* v.1, p.78.
- 9 - BAILLEUL, F. et al. (1979) *Plant. Med.* v.37, p.316-24.
- 10 - TAKEDA, Y. et al.(1975) *Phytochemistry*, v. 14, p. 2647-50.

- 11 - BIANCO, A. et al. (1978) *Gazz. Chim. Ital.* v.108. p.13-16.
- 12 - EL-NAGGAR, L., BEAL, J.L. (1980) *J. NAT. Prod. Cincinnati*, v. 43, n.6. p.649-707. nov./dez..
- 13 - INOUE, H. et al. (1972) *Chem. Pharm. Bull.* v.20, p.1287-96.
- 14 - INOUE, H. (1979) *Plant. Med.* v.33, p.194.
- 15 - DAMTOFT, S. et al. (1983) *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* p. 1943-48.
- 16 - DAHLGREN, R.M.T. (1980) *Bot. J. Linn. Soc.* v.80, p. 91 - 124.
- 17 - JENSEN, S. R. et al. (1985) *Bot. Notiser.* v. 128, p. 148-180.
- 18 - GOTTLIEB, O. R. (1982) *Micromolecular, evolution, systematics and ecology.* New York: Springer - Verlag, p.170.
- 19 - MAMEDE, M.C.H. (1987) *Bolm. Botânica.* São Paulo, v.9, p. 190-191.
- 20 - DOSSEH, C. et al. (1980) *Plant. Med. Phytother.* V.14, n.3, p.136-42.
- 21 - WAGNER, H. (1986) Antihepatotoxic flavonoids. In: CODY, V. et al. (1986) *Plant Flavonoids in biology and medicine.* New York: Alan R. Liss, p. 545-58.
- 22 - SCHAMALLE, H. W. et al. (1986) Aspects of the relationships between chemical structure and sensitizing potency of flavonoids and related compounds. In: CODY, V. et al. (1986) *Plant flavonoids in biology and medicine.* New York: Alan R. Liss, p.387-90.

- 23 - MACGREGOR, J. T. (1986) Mutagenic and carcinogenic effects of flavonoids. In: CODY, V. et al. (1986) *Plant flavonoids in biology and medicine*. New York: Alan R. Liss. p.411-24.
- 24 - FUJIKI, H. et al. (1986) Inhibition of tumor promotion by flavonoids. In: CODY, V. et al. (1986) *Plant flavonoids in biology and medicine*. New York: Alan R. Liss, p.429-40.
- 25 - GÁBOR, M. (1986) Anti-inflamotory and antiproperties of flavonoids. In: CODY, V. et al. (1986) *Plant flavonoids in biology and medicine*. New York: Alan R. Liss. p.471-80.
- 26 - SELWAY, J.W.T. (1986) Antiviral activity of flavones and flavans. In: CODY, V. et al. (1986) *Plant flavonoids in biology and medicine*. New York: Alan R. Liss, p. 521 - 36.
- 27 - HUTCHINSON, J. (1967) *The genera of flowering plants*. New York: Oxford, 516p.
- 28 - BARROSO, G.M. et al. (1984) Ordem 15 - polygalales. In: *Sistemática de angiospermas do Brasil*. Viçosa: UFV, Impr. Univ., v.2, p.325-363.
- 29 - ENGLER, A. (1964) *Syllabus der pflanzenfamilien*. Berlin-Nikolassee: Gerbruder Bonntraeger, v. 2, p. 272-3
- 30 - CRONQUIST, A. (1968) *The evolution and classification of flowering plants*. New York: Nelson Ltd., 396p.

- 31 - TAKHTAJAN, A. (1969) *Flowering plants origin and dispersal*. Endinburgh: Oliver & Bloyd. 310p.
- 32 - SAINT-HILAIRE, A. et al. (1832) *Flora brasilliae meridionalis*. Paris: v.3, p.53 e 171.
- 33 - MEDEIROS, R.B. de (1969) *Rev. Bras. Med.* v. 26, n. 7, p. 398-400.
- 34 - SEPÚLVEDA, A. T., DHALIWAL, T.S. (1962) *J. Agr. Univ. Puerto Rico*. v.43, n.3. p. 195-204.
- 35 - YLAGAN, M. M. (1961) *Philippine Agriculturist*. v.44, p. 477-8.
- 36 - ASENJO, C. F. (1959) *Ciencia*. v. 19, p.109-18.
- 37 - CHAN Jr., H.T. et al. (1966) *J. Agr. Food. Chem.* v.14, n.5, p.483-4.
- 38 - MARQUES, V. M., BAUMRUCKER J. (1967) *Acta Cien. Venezolana*. v.8, n. 2, p.35-36.
- 39 - PAPPDAH, C. M. et al. (1973) *Indian J. Exp. Biol.* v.11, n.5, p. 469-70.
- 40 - JACKSON, G. C. (1963) *J. Agr. Univ. Puerto Rico*. v.47, n.3, p.201-4.
- 41 - CLEIN, N. W. (1956) *J. Pediat.* v.48. p.140-5.
- 42 - MOSCOSO, C.G. (1956) *Econ. Botany*. v.10, p.280-94.
- 43 - LEME JR., J. et al. (1973) *Anch. Latinoameric. Nutri.* v.23, n.2, p.207-15.
- 44 - BATES, R.P. (1964) *Food Technol.* v.18, n.1, p.93-6.
- 45 - FONSECA, H. et al. (1972) *An. Esc. Superior Agric. "Luiz de Queiroz"*. v.29, p.317-26.

- 46 - BUDAVARI, S. ed. (1989) *The merck index*, 11ed. Rahway: Merck, p.1858 e 4896.
- 47 - SANTINI JR., HUYKE (1956) *J. Agr. Univ. Puerto Rico*, v.40, p.86.
- 48 - ABREU, H.S. (1985) *Estudo dos Constituintes Químicos da Espécie Lophanthera lactescens Ducke*. Itaguaí, Tese (Mestrado) UFRRJ, 288p.
- 49 - RIBEIRO, O., MACHADO, A. (1946) *An. Assoc. Quím. Bras.*, v.5, p.39-42.
- 50 - ALVES, S., JENNINGS (1979) *Fd. Chem.*, v.4, p.149-59.
- 51 - DJERASSI, C. et al. (1956) *J. Am. Chem. Soc.*, v. 78, p. 2312-5, maio.
- 52 - GUEDES, Z.B. de L., ORIÁ, H. F. (1978) *Rev. Bras. Farm.* Rio de Janeiro, v. 59, n. 7-12, p. 91 -7, jul./dez..
- 53 - SILVA, J. B. da (1969) *Rev. Fac. Farm. Bioquím. S. Paulo*, v.7, n.1, p.105-10, jan./jun..
- 54 - SILVA, J.B. da (1969) *Rev. Fac. Farm. Bioquím. S. Paulo*, V.7, n.2, p.313-23, jul./dez..
- 55 - SILVA, J.B. da (1970) *Rev. Fac. Farm. Bioquím. S. Paulo*, v.8, n.2, p. 187-192, jul./dez..
- 56 - SOUZA, M. P. et al. (1970) *Rev. Bras. Farm.* Rio de Janeiro, v. 51, n.2, p.67-70, mar./abr..
- 57 - GOTTIEB, O. R. et al. (1975) *Phytochemistry*, England, v.14, n.5-6, p.1456.
- 58 - GODOY, V.M. de (1973) *Rev. Esc. Farm. Ouro Preto*, v.1, n. 1, p. 12, dez..

- 59 - SILVA, M.J.M. et al. (1971) *Rev. Bras. Farm.* Rio de Janeiro, v.52, n. 3, p.117-23, maio/jun..
- 60 - SIEVERS, A.F. et al. (1949) *J. Econ. Entamol.* v. 42, p. 549-51. apud *Chem. Abstr.* v.44. 783i.
- 61 - MCKENNA, D.J. et al. (1984) *J. Ethnopharmacol.* v.10, n.2, p. 195-223. apud *Chem. Abstr.* v.101. 60031z.
- 62 - FINNEGAN, R.A. et al. (1968) *J. Pharm. Sci.* v. 57, n.6, p.1039-40.
- 63 - FINNEGAN, R. A., STEFHANI, R.A. (1968) *J. Pharm. Sci.* v.57, p.353-4.
- 64 - TOKARNIA, C. H. et al. (1961) *Arg. Inst. Biol. Animal.* São Paulo, v.4, p.203-15.
- 65 - ANDRADE, S. O., MATTOS, J.R. (1968) *Instituto Biológico.* v. 122, p.43.
- 66 - ROCHA e SILVA, M. (1943) *Arg. Inst. Biol.* São Paulo, v.14, p.15-30.
- 67 - FERNANDES, N.S., MACRUZ, R. (1964) *Arg. Inst. Biol.* São Paulo, v.31, n.1, p.1-4.
- 68 - LEIDERMAN, L. et al. (1967) *Biológico.* v. 33, p. 221 -6.
- 69 - SAAD, A. D. et al. (1970) *An. Acad. Bras. Cienc.* V. 42, p.235-44.
- 70 - MANCINI, B., ZUANON NETTO, J. (1970) *Rev. Fac. Farm. Odont. Araraquara.* v.4, n.1, p.147-55, jan./jun..
- 71 - MORS, W. B., RIZZINI, C. T. (1966) *Use full plants of Brazil.* San Francisco: Holden-day, p.89.
- 72 - ALTMAN, R.F.A. (1956) *Bol. Tec. Inst. Agron. Norte,*

- Belém. v. 31, p.67-70.
- 73 - BRISTOL, M. L. (1966) *Botanical Museum Leaflets*.
CAMBRIDGE, v.21. n. 5, p.113-40, mar..
- 74 - DUCKE, A. (1958) *An. Acad. Bras. Cienc.* v. 30.p. 207-10.
- 75 - HOLMSTEDT, B. et al (1979) *Ciência e Cultura*. São Paulo,
v.31, n.10, p.1120-4, out..
- 76 - MARDEROSIAN, A. H. DER et al. (1968) *Amer. J. Pharm.*
v.140, n.5, p.137-47.
- 77 - BIOCCA, E. et al. (1964) *Ann. Chim.* V. 54. n. 11, p.
1175-78.
- 78 - AGURELL, S. et al. (1968) *Amer. J. Pharm.* v. 140, n.5.
p.148-51.
- 79 - STERMITZ, F. et al. (1975) *Phytochemistry*. v. 14, n.5-6,
p.1341-5.
- 80 - MORS, W. B., ZALTZMAN, P. (1954) *Bol. Inst. Quim. Agr.*
v.34, p.17-27.
- 81 - MANSKE, R. H. F., (1965) The carboline alkaloids. In: *The
alkaloids*. Academic Press, p.47-53, v.8.
- 82 - ELANDER, M. et al. (1971) *Acta Chem. Scand.* v. 25, n. 2.
p.721-4.
- 83 - INUBUSHI, Y. et al. (1964) *Chem. Pharm. Bull.* v. 12, n.6.
p.749-50.
- 84 - INUBUSHI, y. et al.(1968) *Chem. Pharm. Bull.* v. 16, n. 6,
p. 1014-18.
- 85 - LEETE, E, BODEM, G. B. (1976) *J. Am. Chem. Soc.* v.98, p.
6321-5, set..

- 86 - KAWANISHI, K. et al. (1982) *J. Nat. Prod. Cincinnati*, v.45, n.5, p.637-9, set./out..
- 87 - HASHIMOTO, Y., KAWANISHI, K. (1976) *Phytochemistry*, v.15, p. 1559-60.
- 88 - HASHIMOTO, Y., KAWANISHI, K. (1975) *Phytochemistry*, v.14, p.1633-5.
- 89 - GHOSAL, S., MAZUMDER, U. K. (1971) *Phytochemistry*, v.10, n.11, p.2840-1.
- 90 - SAXTON, J.E. (1965) The simple bases. In: MANSKE, R. H. F. *The alkaloids*. Academic Press, v.8, p.1-25.
- 91 - HARBONE, J. B. (1964) *Biochemistry of phenolic compounds*. London: Academic Press, p.77-107.
- 92 - BATE-SMITH, E. C.(1962) apud Hegnauer, R. *Chemotaxonomie der pflazen stuttgart*. Bikhanser: Verlag, p.26, vol.5.
- 93 - ROBINSON, R., TODD, A. R. (1932) *J. Chem. Soc.* p. 2299-305.
- 94 - LUTZ, L. (1907) *Bull. Soc. Bot. Fr.* v. 54, p. 449-52;apud *Chem. Abstr.*, v.3, 2580.
- 95 - DOMINGUEZ, X. A. (1973) *Metodos de investigacion fitoquimica*. Mexico: Limusa, p.149.
- 96 - ALTMAN, R.F.A. (1954), *Nature*. v.173. p.1098.
- 97 - MATOS, F. J. A. (1988) Introdução. In: *Introdução à fitoquímica experimental*. Fortaleza: EUFC, p.6-7.
- 98 - OKUDA, T. et al. (1989) *J. Nat. Prod. Cincinnati*, v.52, n.1, p. 1-13.

- 99 - TORSSELL, K. B. G. (1983) Introduction and general consideration. In: *Natural product chemistry*. New York: John Wiley, p.6.
- 100 - MANN, J. (1987) Metabolites of mixed biosynthetic origin. In: *Secondary metabolism*. 2.ed. New York: Oxford, p. 261-301.
- 101 - COSTA, O.A. *Revista da Flora Medicinal*. v. 49; apud GODOY, V.M. *Rev. da Esc. Farm. Ouro Preto*, v. 3, n.4, p.3, jan. /jun..
- 102 - O'CONNELL, F. D., LYNN, E. V. (1953) *J. Am. Pharm. Assoc.* v.42, n.12, p.753-4.
- 103 - POISSON, J. (1965) *Ann. Pharm. Fr.* v.23, p.241-4.
- 104 - HOCHSTEIN, F.A., PARADIES, A.M. (1957) *J. Am. Chem. Soc.* v.79, p.5735-6.
- 105 - SAA RODRIGUES, J.A. (1972) *Acta Cient. Compostelana*. v.9, n.314, p. 159-64.
- 106 - RIBAS, I. et al. (1972) *An. Quim.* v. 68, n. 3, p. 299-302.
- 107 - O'CONNELL, F. D. (1979) *Naturwissenschaften*. v.56, n.3, p. 139.
- 108 - GIL, V. M. S., GERALDES, F. G. C. (1987) *Ressonância magnética nuclear*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p.228.
- 109 - BRAZ FILHO, R. (1971) *Estudo químico da Apuleia Leiocarpa*. Itaguaí: Tese (Doutorado), UFRRJ, 373p.
- 110 - BREITMAIER, E. VOELTER, W. *Carbon-13 NMR Spectroscopy*.

- Weinheim: VCH, p.515.
- 111 - GEISSMAN, J. (1940) *J. Am. Chem. Soc.* v. 62, p. 3258;
apud BUDAVARI., S., ed. (1989) *The merck index*. 11 ed.
Rahway: Merck, 3616.
- 112 - REICHEL et al. (1942) *Ann.* V. 550, p. 146; apud
BUDAVARI, S., ed.(1989) *The merck index*. 11.ed.
Rahway: Merck, 3616.
- 113 - WURM, G., GERES, U. (1982) *Arch. Pharm.* v. 315, p. 183;
apud BUDAVARI, S., ed. (1989) *The merck index*. 11.ed.
Rahway: Merck, 3616.
- 114 - PERKIN, J. (1896) *J. Chem. Soc.* v.69, p. 800; apud
BUDAVARI, S., ed. (1989) *The merck index*. 11.ed.
Rahway: Merck, 5483.
- 115 - HUTCHINS, W. (1939) *J. chem. Soc.* p. 91; apud BUDAVARI,
S. , ed. (1989) *The merck index*, 11 ed. Rahway: Merck,
5483.
- 116 - VARMA, S.D. (1986) Inhibition of aldose reductase by fl
avonoids: possible attenuation of diabetic
complications. In: CODY, V. et al. (1986) *Plant
flavonoids in biology and medicine*. New York: Alan R.
Liss, p. 343-358.
- 117 - LOGGIA, R.D. et al. (1986) The role of flavonoids in
the antiinflammatory actvity of chamomilla reatita. In:
CODY, V. et al. (1986) *Plant flavonoids in biology and
medicine*. New York: Alan R. Liss, p.481-4.
- 118 - MABRY, T.J. (1970) *The systematic identification of*

- flavonoids*. New York: Springer-Verlag, 354p.
- 119 - PERKIN, A.G. (1909) *J. Chem. Soc.*, v.95, p.2181; apud
BUDAVARI, S., ed. (1989) *The merck index*. 11.ed.
Rahway: Merck, 5109.
- 120 - GOTTLIED, H. E. et al. (1985) *Magn. Reson. Chem.*
v.23, n. 8, p. 616-20.
- 121 - GUNATILAKA, A. A. L. et al. (1983) *Phytochemistry*.
v.22, n 4, p.991-2.
- 122 - BENTACOR, C. et al. (1980) *Phytochemistry*. v. 19, p.
1989-93.
- 123 - PRAKASH, O. et al (1987) *Magn. Reson. Chem.* v.25, p.39-
41.
- 124 - PATRA, A. et al (1981) *Org. Magn. Reson.* v.17,
n. 3, p.166-68.
- 125 - SEO, S. et al (1975) *Tetrahedron Letters*. v.1, p. 7-10.
- 126 - BARNES, R. A. et al (1984) *Chem. Pharm. Bull.* v.32, n.
9, p. 3674-7.
- 127 - REYNOLDS, W. F. et al (1986) *Tetrahedron*. v.42, n. 13,
p. 3419-28.
- 128 - CHAURASA, N. et al (1987) *J. Nat. Prod. Cincinnati*.
v.50, p.881.
- 129 - BRAZ FILHO, R., GOTTIEB, O. R. (1971) *Phytochemistry*.
v.10, p.2433.
- 130 - SANDERS, J. R. M., HUNTER, B. K. (1987) *Modern NMR
spectroscopy*. New York: Oxford, 308p.
- 131 - ANDERSON, W.K. (1987) *Phytochemistry*. v.26, p.261.

- 132 - GUINAUDEAU, O. et al. (1981) *Phytochemistry*. v. 20, p. 1113.
- 133 - MIZURO, M. et al. (1988) *Phytochemistry*. v. 27, p. 3645.
- 134 - MARKHAM, K. R., CHASI, M. (1982) Carbon-13 NMR Spectroscopy of flavonoids. In: HARBONE, J. B., MABRY, T.J., eds. (1982) *The flavonoids: advances in research*. London: Chapman & Hall.
- 135 - VOIRIN, B. (1983) *Phytochemistry*. v. 22 p.2107.
- 136 - ALCARAZ, M. J., JIMÉNEZ (1988) *Fitoterapia*. Milão, v. 59, p.25.
- 137 - GABOR, M (1979) In: JANE, J. R., FERREIRA, S. H. eds.(1979) *Handbook of experimental pharmacology: antiinflammatory drugs*. New York: Springer.