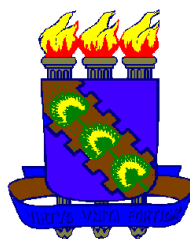


UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA



ESTUDO QUÍMICO DE ASTERÁCEAS DO CEARÁ:

Baccharis trinervis, Eupatorium ballotaefolium
Eupatorium betonicaeforme, Eupatorium pauciflorum
Pectis apodocephala, Pectis oligocephala
Verbesina diversifolia, Vernonia chalybaea e
Vernonia scorpioides

MARIA ROSE JANE RIBEIRO ALBUQUERQUE

FORTALEZA-CEARÁ

2006

ESTUDO QUÍMICO DE ASTERÁCEAS DO CEARÁ:

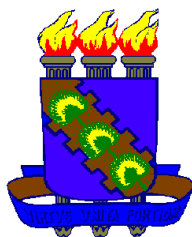
Baccharis trinervis, Eupatorium ballotaefolium

Eupatorium betonicaeforme, Eupatorium pauciflorum

Pectis apodocephala, Pectis oligocephala

Verbesina diversifolia, Vernonia chalybaea e

Vernonia scorpioides



Tese submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Química Orgânica, como requisito para obtenção do título de Doutor.

MARIA ROSE JANE RIBEIRO ALBUQUERQUE

FORTALEZA-CEARÁ

2006

Este trabalho foi realizado sob a orientação da Professora Dra. **Otilia Deusdênia Loiola Pessoa Cavalcante** do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará.

AGRADECIMENTOS

A Profa. Oflia Deusdênia Loiola Pessoa, exemplo de trabalho e dedicação, não só pela constante orientação, mas pelo apoio, amizade e confiança em mim depositada.

Ao Prof. Edilberto Rocha Silveira, que muito contribuiu em minha vida profissional, por sua disponibilidade irrestrita e pela valiosa contribuição no desenvolvimento desse trabalho.

Ao Prof. Raimundo Braz-Filho (UENF), exemplo de competência e humildade, pela colaboração na elucidação estrutural de algumas substâncias.

Ao Professor José Teodoro Soares (Reitor da UVA) pela liberação parcial das minhas atividades acadêmicas no decorrer do curso, e a todos os professores do Curso de Licenciatura em Química.

Aos professores do Curso de Pós-graduação em Química Orgânica por todos os conhecimentos adquiridos.

Aos professores Letícia V. Costa-Lotufu, Nadja A. P. Nogueira, Gilvandete Maria P. Santiago e Manoel Andrade Neto pelos ensaios farmacológicos, antimicrobianos, larvicidas e nematicidas, respectivamente.

À aluna de Pós-Graduação Andreza Maria L. Pires, pela disponibilidade em ajudar e pelo isolamento de algumas substâncias.

Ao aluno de Pós-Graduação Daniel Esdras (CENAUREMN) pela obtenção dos espectros e valiosos ensinamentos para a utilização dos equipamentos de ressonância.

Aos estudantes de Pós-Graduação Luciana, João Carlos, Jane Eire, Sammy, e Glauber pela ajuda na obtenção dos espectros de massa e infravermelho, Bartolomeu pela

ajuda na obtenção das reações e a todos os colegas de laboratório pela amizade e convívio durante o período do curso.

Aos Profs. Elnatan B. de Souza (UVA) e Edson Paula Nunes (UFC) pela identificação das espécies estudadas.

Aos Profs. Jean Parcelli e Paulo Bandeira, pelo apoio irrestrito sempre que necessário.

Aos funcionários do curso Mundinha, Lana, Célia e Sr. Paulo pela valiosa contribuição no suporte técnico.

A Sra. Olga Ramos (PADETEC) e ao Professor Ronaldo F. Nascimento (Química Analítica) pela obtenção dos cromatogramas e espectros de massa.

Às amigas Fádía e Sônia pelo apoio e amizade.

Ao meu cunhado José Ricardo e minha filha Érika pela valiosa ajuda na confecção da tese e apresentação.

Aos órgãos financiadores CAPES, FUNCAP, FINEP e CNPq.

“Sem sonhos, as perdas se tornam insuportáveis,
as pedras do caminho se tornam montanhas,
os fracassos se transformam em golpes fatais.
Mas, se você tiver grandes sonhos...
seus erros produzirão crescimento,
seus desafios produzirão oportunidades,
seus medos produzirão coragem.”

(Augusto Cury)

Aos meus filhos, Érika e Lucas, pelo tempo
que deixei de dedicá-los; a meu marido, José
Galdino, pelo carinho, compreensão e apoio
nos momentos mais difíceis.

A Deus, pela plenitude da vida.

Aos meus pais Jocelina e Olozaga (*in
memorian*), e meus irmãos Malvina,
Júnior e Ribeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	xvi
LISTA DE FLUXOGRAMAS.....	xxi
LISTA DE QUADROS.....	xxi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xxii
RESUMO.....	xxiii
ABSTRACT.....	xxv
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1 • BREVE HISTÓRICO SOBRE A FAMÍLIA ASTERACEAE, A TRIBO EUPATORIEAE E O GÊNERO <i>EUPATORIUM</i>	6
• LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO DOS CONSTITUENTES QUÍMICOS ISOLADOS DE ESPÉCIES DE <i>EUPATORIUM</i>	8
CAPÍTULO 2 • ESTUDO DOS ÓLEOS ESSENCIAIS DE ASTERÁCEAS NATIVAS DA FLORA CEARENSE.....	99
2.1 Aspectos gerais dos óleos essenciais.....	99
2.2 Identificação dos constituintes químicos dos óleos essenciais da parte aérea, folhas e talos de <i>Baccharis trinervis</i> (Lam.) Pers.....	101
2.3 Identificação dos constituintes químicos dos óleos essenciais da parte aérea de <i>Eupatorium ballotaefolium</i> H.B.K.....	106
2.4 Identificação dos constituintes químicos dos óleos essenciais da parte aérea e raízes de <i>Eupatorium betonicaeforme</i> Baker.....	110
2.5 Identificação dos constituintes químicos do óleo essencial da parte aérea de <i>Eupatorium pauciflorum</i> Kunth.....	115
2.6 Identificação dos constituintes químicos do óleo essencial da parte aérea de <i>Pectis apodocephala</i> Baker.....	118
2.7 Identificação dos constituintes químicos do óleo essencial da parte aérea de <i>Pectis oligocephala</i> Baker.....	123
2.8 Identificação dos constituintes químicos do óleo essencial da parte aérea de <i>Vernonia chalybaea</i> Mart.....	126
2.9 Identificação dos constituintes químicos do óleo essencial da parte aérea de <i>Vernonia scorpiodes</i> (Lam.) Pers.....	129
2.10 Identificação dos constituintes químicos dos óleos essenciais da parte aérea de <i>Verbesina diversifolia</i> D.C.....	132

CAPÍTULO 3 • ELUCIDACIÓN ESTRUCTURAL DOS METABÓLITOS SECUNDÁRIOS ISOLADOS DE <i>E. BALLOTAEFOLIUM</i> E <i>E. BETONICAEFORME</i>.....	164
3.1 Elucidación estructural dos triterpenos.....	164
3.1.1 Determinação estrutural de EBA-1 (211).....	164
3.1.2 Transformações químicas de EBA-1.....	172
3.1.2.1 Reação Hidrogenação catalítica.....	172
3.1.2.2 Reação de epoxidação.....	174
3.1.2.3 Reação de Ozonólise.....	175
3.1.3 Determinação estrutural de EBA-2 (212).....	181
3.1.4 Determinação estrutural de EBA-7 (207).....	186
3.1.5 Determinação estrutural de EBA-8 (653).....	192
3.1.6 Determinação estrutural de EBE-3 (202 e 213).....	200
3.2 Elucidación estructural dos flavonóides.....	204
3.2.1 Determinação estrutural de EBA-4 (348).....	204
3.2.2 Determinação estrutural de EBE-10 (396).....	210
3.2.3 Determinação estrutural de EBE-12 (389).....	218
3.2.4 Determinação estrutural de EBA-6 (392).....	224
3.3 Elucidación estructural dos diterpenos.....	232
3.3.1 Determinação estrutural de EBE-4 (654).....	232
3.3.2 Transformação química de EBE-4 (654).....	241
3.3.2.1 Reação de Epoxidação.....	241
3.3.3 Determinação estrutural de EBE-7 (656).....	244
3.4 Elucidación estructural das lactonas.....	251
3.4.1 Determinação estrutural de EBE-8 (657).....	251
3.4.2 Determinação estrutural de EBE-9 (658).....	260
3.5 Elucidación estructural da cumarina.....	268
3.5.1 Determinação estrutural de EBA-9 (593).....	268
3.6 Elucidación estructural do ácido graxo.....	276
3.6.1 Determinação estrutural de EBE-5 (629).....	276

3.7	Elucidación estructural das cromonas.....	281
3.7.1	Determinação estrutural de EBEO-1 (52).....	281
3.7.2	Determinação estrutural de EBE-14 (659).....	287
3.8	Elucidación estrutural do derivado fenólico.....	293
3.8.1	Determinação estrutural de EBEO-2 (53).....	293
3.9	Elucidación estrutural dos tricotecenos.....	299
3.9.1	Determinação estrutural de BT-1 (32 e 33).....	299
3.10	Elucidación estrutural dos esteróides.....	303
3.10.1	Determinação estrutural de EBE-6 (660).....	303
3.10.2	Determinação estrutural de EBA-3 (617 e 618).....	309
3.10.3	Determinação estrutural de EBA-5 (619 e 661).....	313
3.11	Determinação da composição e teor de ácidos graxos.....	315
3.11.1	Determinação da composição e teor (%) dos ácidos graxos da fração lipídica da parte aérea de <i>E. ballotaefolium</i>	315
3.11.2	Determinação da composição e teor (%) dos ácidos graxos da fração lipídica da parte aérea de <i>E. betonicaeforme</i>	315
CAPÍTULO 4 • PARTE EXPERIMENTAL.....		323
4.1	Métodos de Análise.....	323
4.1.1	Métodos cromatográficos.....	323
4.2	Métodos Físicos.....	323
4.2.1	Ponto de fusão.....	324
4.2.2	Espectrometria de massa (EM).....	324
4.2.3	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN).....	324
4.2.4	Espectroscopia na região de absorção do infravermelho (IV).....	325
4.2.5	Rotação ótica.....	325
4.3	Material Vegetal.....	325
4.4	Método de extração dos óleos essenciais das plantas investigadas.....	326
4.4.1	Tratamento cromatográfico do óleo essencial da parte aérea de <i>B. trinervis</i> e isolamento de BT-1.....	328
4.4.2	Tratamento cromatográfico do óleo essencial das raízes de <i>E. betonicaeforme</i> e isolamento de EBEO-1 e EBEO-2	328
4.5	Isolamento dos constituintes não voláteis de <i>E. ballotaefolium</i>	330
4.5.1	Obtenção dos extratos.....	330

4.5.2	Fracionamento do extrato hexânico da parte aérea (EBH-PA) de <i>E. ballotaeifolium</i> e isolamento de EBA-1.....	331
4.5.2.1	Hidrólise das frações éter de petróleo (EBHPA.E) e hexânica (EBHPA.H) do extrato hexânico da parte aérea de <i>E. ballotaeifolium</i>	331
4.5.2.2	Obtenção dos ésteres metílicos a partir de EB-Em1 e EB-Em2	332
4.5.2.3	Fracionamento cromatográfico dos insaponificáveis da fração hexânica (EBHPA.H) e isolamento do constituinte químico EBA-2.....	332
4.5.2.4	Tratamento cromatográfico da fração CH ₂ Cl ₂ do extrato hexânico da parte aérea (EBHPA.D) e isolamento do constituinte químico EBA-3.....	335
4.5.3	Fracionamento do extrato EtOH da parte aérea (EBE-PA) de <i>E. ballotaeifolium</i>	335
4.5.3.1	Tratamento cromatográfico da fração CHCl ₃ do extrato EtOH da parte aérea (EBEPA.C) e isolamento dos constituintes químicos EBA-4 e EBA-5.....	336
4.5.3.2	Tratamento cromatográfico da fração AcOEt do extrato EtOH da parte aérea (EBEPA.A) e isolamento do constituinte químico EBA-6.....	337
4.5.4	Fracionamento cromatográfico do extrato hexânico das raízes (EBH-R) de <i>E. ballotaeifolium</i> e isolamento de EBA-7 e EBA-8.....	339
4.5.5	Fracionamento do extrato EtOH das raízes (EBE-R) de <i>E. ballotaeifolium</i>	341
4.5.5.1	Tratamento cromatográfico da fração CH ₂ Cl ₂ (EBER.D) do extrato etanólico das raízes e isolamento do constituinte químico EBA-9.....	341
4.6	Isolamento dos constituintes não voláteis de <i>E. betonicaeforme</i>	343
4.6.1	Obtenção dos extratos.....	343
4.6.2	Fracionamento do extrato hexânico da parte aérea (EBEH-PA) de <i>E. betonicaeforme</i>	343
4.6.2.1	Hidrólise da fração éter de petróleo.....	344
4.6.2.2	Obtenção dos ésteres metílicos a partir de EBE-In.....	344
4.6.2.3	Tratamento cromatográfico da fração CH ₂ Cl ₂ obtida da fração hexânica (EBEPA.H) e isolamento do constituinte químico EBE-2.....	346
4.6.2.4	Tratamento cromatográfico da fração CHCl ₃ (EBEPA.C) do extrato hexânico e isolamento do constituinte químico EBE-3.....	346
4.6.3	Fracionamento cromatográfico do extrato hexânico das flores (EBEH-F) de <i>E. betonicaeforme</i>	349

4.6.3.1	Tratamento cromatográfico da fração hexano/AcOEt 10%, proveniente do extrato hexânico das flores, e isolamento dos constituintes químicos EBE-4 e EBE-5.....	349
4.6.3.2	Tratamento cromatográfico da fração hexano/AcOEt 20%, do extrato hexânico das flores, e isolamento dos constituintes químico EBE-6 e EBE-7.....	350
4.6.3.3	Tratamento cromatográfico da fração Hexano/AcOEt 50% do extrato hexânico das flores e isolamento dos constituintes químicos EBE-8 e EBE-9.....	352
4.6.4	Partição do extrato ETOH das flores (EBEE-F) de <i>E. betonicaeforme</i>	353
4.6.4.1	Tratamento cromatográfico da fração CH ₂ Cl ₂ (EBEF.C) e isolamento dos constituintes químicos EBE-10, EBE-11 e EBE-12.....	354
4.6.5	Fracionamento do extrato hexânico das raízes (EBEH-R) de <i>E. betonicaeforme</i> e isolamento do constituinte químico EBE-13.....	357
4.6.6	Fracionamento do extrato etanólico das raízes (EBE-R) de <i>E. betonicaeforme</i> ...	357
4.6.6.1	Tratamento cromatográfico da fração Hexano/AcOEt 20% do extrato etanólico das raízes e isolamento do constituinte químico EBE-14.....	358
4.6.6.2	Tratamento cromatográfico da fração Hexano/AcOEt 40% do extrato etanólico das raízes e isolamento do constituinte químico EBE-15.....	359
4.7	Obtenção de derivados.....	361
4.7.1	Reação de epoxidação de EBE-4.....	361
4.7.2	Reação de epoxidação de EBA-1.....	361
4.7.3	Reação de ozonólise de EBA-1.....	362
4.7.4	Reação de Hidrogenação catalítica de EBA-1.....	362
CAPÍTULO 5	• CONCLUSÕES	364
CAPÍTULO 6	• CONSTANTES FÍSICAS E DADOS ESPECTROMÉTRICOS DOS CONSTITUINTES QUÍMICOS ISOLADOS NESTA TESE	365
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	379

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1 - Fotos de <i>B. trinervis</i>	101
Fig. 2 - Cromatograma do óleo essencial da parte aérea de <i>B. trinervis</i> coletado em setembro de 2000.....	102
Fig. 3 - Cromatograma do óleo essencial das folhas de <i>B. trinervis</i> coletado em abril de 2003.....	103
Fig. 4 - Cromatograma do óleo essencial dos talos de <i>B. trinervis</i> coletado em abril de 2003.....	103
Fig. 5 - Fotos de <i>E. ballotaefolium</i>	106
Fig. 6 - Cromatograma do óleo essencial da parte aérea de <i>E. ballotaefolium</i> coletado em junho de 1999.....	107
Fig. 7 - Cromatograma do óleo essencial da parte aérea de <i>E. ballotaefolium</i> coletado em abril de 2003.....	108
Fig. 8 - Fotos de <i>E. betonicaeforme</i>	110
Fig. 9 - Cromatograma do óleo essencial da parte aérea de <i>E. betonicaeforme</i> coletado em abril de 2003.....	111
Fig. 10 - Cromatograma do óleo essencial das raízes de <i>E. betonicaeforme</i> coletado em abril de 2003.....	112
Fig. 11 - Cromatograma do óleo essencial da parte aérea de <i>E. betonicaeforme</i> coletado em junho de 2003.....	112
Fig. 12 - Cromatograma do óleo essencial das raízes de <i>E. betonicaeforme</i> coletado em junho de 2003.....	113
Fig. 13 - Fotos de <i>E. pauciflorum</i>	115
Fig. 14 - Cromatograma do óleo essencial da parte aérea de <i>E. paucifloru</i> , coletado em maio de 2003.....	116
Fig. 15 - Fotos de <i>P. apodocephala</i>	118
Fig. 16 - Cromatograma do óleo essencial da parte aérea de <i>P. apodocephala</i> coletado em fevereiro de 2000.....	119
Fig. 17 - Cromatograma do óleo essencial da parte aérea de <i>P. apodocephala</i> coletado em fevereiro de 2004.....	120
Fig. 18 - Fotos de <i>P. oligocephala</i>	123
Fig. 19 - Cromatograma do óleo essencial da parte aérea de <i>P. oligocephala</i> coletado em abril de 2000.....	124

Fig. 20 - Cromatograma do óleo essencial da parte aérea de <i>P. oligocephala</i> coletado em julho de 2004.....	124
Fig. 21 - Fotos de <i>V. chalybaea</i>	126
Fig. 22 - Cromatograma do óleo essencial da parte aérea de <i>V. chalybaea</i> coletado em maio de 2000.....	127
Fig. 23 - Fotos de <i>V. scorpioides</i>	129
Fig. 24 - Cromatograma do óleo essencial da parte aérea de <i>V. scorpioides</i> coletado em abril de 2004.....	130
Fig. 25 - Foto de <i>V. diversifolia</i>	132
Fig. 26 - Cromatograma do óleo essencial da parte aérea de <i>V. diversifolia</i> em estágio de floração.....	133
Fig. 27 - Cromatograma do óleo essencial da parte aérea de <i>V. diversifolia</i> em estágio vegetativo.....	134
Fig. 28 - Espectro de massa do α -tujeno (01).....	137
Fig. 29 - Espectro de massa do α -pineno (02).....	137
Fig. 30 - Espectro de massa do sabineno (03).....	137
Fig. 31 - Espectro de massa do β -pineno (04).....	138
Fig. 32 - Espectro de massa do β -mirceno (05).....	138
Fig. 33 - Espectro de massa do α -felandreno (06).....	138
Fig. 34 - Espectro de massa do δ -careno (07).....	139
Fig. 35 - Espectro de massa do α -terpineno (08).....	139
Fig. 36 - Espectro de massa do <i>p</i> -cimeno (09).....	139
Fig. 37 - Espectro de massa do β -felandreno (10).....	140
Fig. 38 - Espectro de massa do (<i>Z</i>)- β -ocimeno (11).....	140
Fig. 39 - Espectro de massa do (<i>E</i>)- β -ocimeno (12).....	140
Fig. 40 - Espectro de massa do γ -terpineno (13).....	141
Fig. 41 - Espectro de massa do α -terpinoleno (14).....	141
Fig. 42 - Espectro de massa do <i>allo</i> -ocimeno (15).....	141
Fig. 43 - Espectro de massa do lilanol (16).....	142
Fig. 44 - Espectro de massa do 4-terpinen-1-ol (17).....	142
Fig. 45 - Espectro de massa do α -terpineol (18).....	142
Fig. 46 - Espectro de massa do acetato de <i>cis</i> -crisantenila (19).....	143
Fig. 47 - Espectro de massa do δ -elemeno (20).....	143
Fig. 48 - Espectro de massa do acetato α -terpinila (21).....	143
Fig. 49 - Espectro de massa do acetato de nerila (22).....	144

Fig. 50 -	Espectro de massa do α -copaeno (23).....	144
Fig. 51 -	Espectro de massa do β -elemeno (24).....	144
Fig. 52 -	Espectro de massa do β -cariofileno (25).....	145
Fig. 53 -	Espectro de massa do α -humuleno (26).....	145
Fig. 54 -	Espectro de massa do γ -muuroleno (27).....	145
Fig. 55 -	Espectro de massa do α -selineno (28).....	146
Fig. 56 -	Espectro de massa do germacreno D (29).....	146
Fig. 57 -	Espectro de massa do biciclogermacreno (30).....	146
Fig. 58 -	Espectro de massa do α -muuroleno (31).....	147
Fig. 59 -	Espectro de massa do éster-(<i>E</i>)-lachnofilum (32).....	147
Fig. 60 -	Espectro de massa do éster-(<i>Z</i>)-lachnofilum (33).....	147
Fig. 61 -	Espectro de massa do δ -cadineno (34).....	148
Fig. 62 -	Espectro de massa do germacreno B (35).....	148
Fig. 63 -	Espectro de massa do espatulenol (36).....	148
Fig. 64 -	Espectro de massa do óxido de cariofileno (37).....	149
Fig. 65 -	Espectro de massa do limoneno (38).....	149
Fig. 66 -	Espectro de massa do metil timol (39).....	149
Fig. 67 -	Espectro de massa do <i>allo</i> -aromadendreno (40).....	150
Fig. 68 -	Espectro de massa do <i>epi</i> -cubebol (41).....	150
Fig. 69 -	Espectro de massa do cubebol (42).....	150
Fig. 70 -	Espectro de massa do α -cadineno (43).....	151
Fig. 71 -	Espectro de massa do elemol (44).....	151
Fig. 72 -	Espectro de massa do germacreno-D-4-ol (45).....	151
Fig. 73 -	Espectro de massa do globulol (46).....	152
Fig. 74 -	Espectro de massa do 1,10-di- <i>epi</i> -cubenol (47).....	152
Fig. 75 -	Espectro de massa do 1- <i>epi</i> -cubenol (48).....	152
Fig. 76 -	Espectro de massa do α -gurjuneno (49).....	153
Fig. 77 -	Espectro de massa do β -farneseno (50).....	153
Fig. 78 -	Espectro de massa do β -selineno (51).....	153
Fig. 79 -	Espectro de massa do 2,2-dimetil-6-vinilcroman-4-ona (52).....	154
Fig. 80 -	Espectro de massa do 2-senecioil-4-vinilfenol (53).....	154
Fig. 81 -	Espectro de massa do β -funebreno (54).....	154
Fig. 82 -	Espectro de massa do 9- <i>epi</i> -(<i>E</i>)-cariofileno (55).....	155
Fig. 83 -	Espectro de massa do germacreno A (56).....	155
Fig. 84 -	Espectro de massa do <i>epi</i> - α -muurolol (57).....	155

Fig. 85 - Espectro de massa do 6-metil-heptan-2-ona (58).....	156
Fig. 86 - Espectro de massa do nerol (59).....	156
Fig. 87 - Espectro de massa do neral (60).....	156
Fig. 88 - Espectro de massa do geraniol (61).....	157
Fig. 89 - Espectro de massa do geranial (62).....	157
Fig. 90 - Espectro de massa do <i>cis</i> - α -bergamoteno (63).....	157
Fig. 91 - Espectro de massa do δ -elemeno (64).....	158
Fig. 92 - Espectro de massa do calameneno (65).....	158
Fig. 93 - Espectro de massa do <i>p</i> -ment-2-en-1-ol (66).....	158
Fig. 94 - Espectro de massa do timol (67).....	159
Fig. 95 - Espectro de massa do isovalerato de isoamila (68).....	159
Fig. 96 - Espectro de massa do β -bourboneno (69).....	159
Fig. 97 - Espectro de massa do isoitaliceno (70).....	160
Fig. 98 - Espectro de massa do (<i>Z</i>)- α -bisaboleno (71).....	160
Fig. 99 - Espectro de massa do α -cubebeno (72).....	160
Fig. 100 - Espectro de massa do β -copaeno (73).....	161
Fig. 101 - Espectro de massa do 6-dimetoxi-ageratocromeno (74).....	161
Fig. 102 - Espectro de massa do α -cadinol (75).....	161
Fig. 103 - Espectro de massa do canfeno (76).....	162
Fig. 104 - Espectro de massa do γ -himalacheno (77).....	162
Fig. 105 - Espectro de massa do (<i>E</i>)- γ -bisaboleno (78).....	162
Fig. 106 - Espectro de massa do viridiflorol (79).....	163
Fig. 107 - Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBA-1 (211)...	168
Fig. 108 - Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de EBA-1 (211).....	168
Fig. 109 - Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, CDCl_3) de EBA-1 (211).....	169
Fig. 110 - Espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de EBA-1 (211).....	169
Fig. 111 - Espectro de RMN HMBC (500 e 125 MHz, CDCl_3) de EBA-1 (211).....	170
Fig. 112 - Espectro de massa de EBA-1 (211).....	170
Fig. 113 - Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de EBA-1a (648).....	171
Fig. 114 - Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, CDCl_3) de EBA-1a (648).....	171
Fig. 115 - Isomerização de EBA-1.....	172
Fig. 116 - Espectros de RMN ^{13}C de EBA-1 isomerizando.....	173
Fig. 117 - Espectros de RMN ^{13}C de EBA-1 isomerizado.....	173
Fig. 118 - Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de EBA1-H (649).....	177
Fig. 119 - Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, CDCl_3) de EBA1-H (649).....	177

Fig. 120 - Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBA1-E (650)	178
Fig. 121 - Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de EBA1-E (650).....	178
Fig. 122 - Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, CDCl_3) de EBA1-E (650).....	179
Fig. 123 - Espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de EBA1-E (650)..	179
Fig. 124 - Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de EBA1-O (651).....	180
Fig. 125 - Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, CDCl_3) de EBA1-O (651).....	180
Fig. 126 - Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de EBA-2 (212).....	184
Fig. 127 - Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, CDCl_3) de EBA-2 (212).....	184
Fig. 128 - Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de EBA-2a (652).....	185
Fig. 129 - Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, CDCl_3) de EBA-2a (652).....	185
Fig. 130 - Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBA-7 (207)...	189
Fig. 131 - Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) de EBA-7 (207).....	189
Fig. 132 - Espectro de RMN ^{13}C -BB (75 MHz, CDCl_3) de EBA-7 (207).....	190
Fig. 133 - Espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135° (75 MHz, CDCl_3) de EBA-7 (207).....	190
Fig. 134 - Espectro de massa de EBA-7 (207).....	191
Fig. 135 - Acoplamentos a longa distância (^1H , ^{13}C – HMBC) de EBA-8 (653).....	193
Fig. 136 - Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBA-8 (653)...	196
Fig. 137 - Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) de EBA-8 (653).....	196
Fig. 138 - Espectro de RMN ^{13}C -BB (75 MHz, CDCl_3) de EBA-8 (653).....	197
Fig. 139 - Espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135° (75 MHz, CDCl_3) de EBA-8 (653).....	197
Fig. 140 - Espectro de RMN HMQC e expansão (300 e 75 MHz, CDCl_3) de EBA-8 (653).....	198
Fig. 141 - Espectro RMN HMBC expansão (300 e 75 MHz, CDCl_3) de EBA-8 (653).....	198
Fig. 142 - Espectro de RMN ^1H , ^1H -COSY (300 MHz) de EBA-8 (653).....	199
Fig. 143 - Espectro de massa de EBA-8 (653).....	199
Fig. 144 - Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBE-3 (202 e 213).....	202
Fig. 145 - Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de EBE-3 (202 e 213).....	202
Fig. 146 - Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, CDCl_3) de EBE-3 (202 e 213).....	203
Fig. 147 - Espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de EBE-3 (202 e 213).....	203
Fig. 148 - Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBA-4 (348)...	207
Fig. 149 - Espectro de RMN ^1H (500 MHz, DMSO-d_6) de EBA-4 (348).....	207
Fig. 150 - Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, DMSO-d_6) de EBA-4 (348).....	208

Fig. 151 - Espectro de RMN ^{13}C – DEPT – 135° (125 MHz, DMSO- d_6) de EBA-4 (348).....	208
Fig. 152 - Espectro de RMN HMQC (500 e 125 MHz, DMSO- d_6) de EBA-4 (348).....	209
Fig. 153 - Espectro de massa de EBA-4 (348).....	209
Fig. 154 - Principais acoplamentos à longa distância (^1H , ^{13}C – HMBC) observados para EBE-10 (396).....	212
Fig. 155 - Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBE-10 (396).	214
Fig. 156 - Espectro de RMN ^1H (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) de EBE-10 (396).....	214
Fig. 157 - Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) de EBE-10 (396).....	215
Fig. 158 - Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (125 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) de EBE-10 (396).....	215
Fig. 159 - Espectro de RMN HMQC (500 e 125 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) de EBE-10 (396).	216
Fig. 160 - Espectro de RMN HMBC (500 e 125 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) de EBE-10 (396).	216
Fig. 161- Espectro de massa de EBE-10 (396).....	217
Fig. 162 - Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBE-12 (389)..	221
Fig. 163 Espectro de RMN ^1H (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) de EBE-12 (389).....	221
Fig. 164 Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) de EBE-12 (389).....	222
Fig. 165 - Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (125 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) de EBE-12 (389).....	222
Fig. 166 - Espectro de massa de EBE-12 (389).....	223
Fig. 167 - Acoplamentos a longa distância (^1H , ^{13}C – HMBC) de EBA-6 (392).....	226
Fig. 168 - Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBA-6 (392)...	228
Fig. 169 - Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, CD_3OD) de EBA-6 (392).....	228
Fig. 170 - Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, CD_3OD) de EBA-6 (392).....	229
Fig. 171 - Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (125 MHz, CD_3OD) de EBA-6 (392).	229
Fig. 172 - Espectro de RMN HMQC (500 e 125 MHz, CD_3OD) de EBA-6 (392).....	230
Fig. 173 - Espectro de RMN HMBC (500 e 125 MHz, CD_3OD) de EBA-6 (392).....	230
Fig. 174 - Espectro de massa de EBA-6 (392).....	231
Fig. 175 - Espectro de absorção na região do infravermelho (filme) de EBE-4 (654)..	236
Fig. 176 - Espectro de RMN ^1H (125 MHz, CDCl_3) de EBE-4 (654).....	236
Fig. 177 - Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, CDCl_3) de EBE-4 (654).....	237
Fig. 178 - Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de EBE-4 (654)...	237
Fig. 179 - Espectro de RMN HMQC (500 e 125 MHz, CDCl_3) de EBE-4 (654).....	238

Fig. 180 - Espectro de RMN HMQC - expansão (500 e 125 MHz, CDCl ₃) de EBE-4 (654).....	238
Fig. 181 - Espectro de RMN HMBC (500 e 125 MHz, CDCl ₃) de EBE-4 (654).....	239
Fig. 182 - Espectro de RMN HMBC - expansão (500 e 125 MHz, CDCl ₃) de EBE-4 (654).....	239
Fig. 183 - Espectro de RMN ¹ H, ¹ H – COSY (500 MHz, CDCl ₃) de EBE-4 (654).....	240
Fig. 184 - Espectro de massa de EBE-4 (654).....	240
Fig. 185 - Reação de epoxidação de EBE-4.....	241
Fig. 186 - Espectro de RMN ¹ H (125 MHz, CDCl ₃) de EBEP-4 (655).....	243
Fig. 187 - Espectro de RMN ¹³ C-BB (125 MHz, CDCl ₃) de EBEP-4 (655).....	243
Fig. 188 - Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBE-7 (656)...	247
Fig. 189 - Espectro de RMN ¹ H (125 MHz, CDCl ₃) de EBE-7 (656).....	247
Fig. 190 - Espectro de RMN ¹³ C-BB (125 MHz, CDCl ₃) de EBE-7 (656).....	248
Fig. 191 - Espectro de RMN ¹³ C – DEPT 135° (125 MHz, CDCl ₃) de EBE-7 (656).....	248
Fig. 192 - Espectro de RMN HMQC (500 e 125 MHz, CDCl ₃) de EBE-7 (656).....	249
Fig. 193 - Espectro de RMN HMQC – expansão (500 e 125 MHz, CDCl ₃) de EBE-7 (656).....	249
Fig. 194 - Espectro de massa de EBE-7 (656).....	250
Fig. 195 - Acoplamentos a longa distância (¹ H, ¹³ C – HMBC) de EBE-8 (657).....	253
Fig. 196 - Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBE-8 (657)...	255
Fig. 197 - Espectro de RMN ¹ H (300 MHz, DMSO-d ₆) de EBE-8 (657).....	255
Fig. 198 - Espectro de RMN ¹³ C-BB (75 MHz, DMSO-d ₆) de EBE-8 (657).....	256
Fig. 199 - Espectro de RMN ¹³ C – DEPT – 135° (75 MHz, DMSO-d ₆) de EBE-8 (657).....	256
Fig. 200 - Espectro de RMN HMQC-expansão 1 (300 e 75 MHz, DMSO-d ₆) de EBE-8 (657).....	257
Fig. 201 - Espectro de RMN HMQC-expansão 2 (300 e 75 MHz, DMSO-d ₆) de EBE-8 (657).....	257
Fig. 202 - Espectro de RMN HMBC (300 e 75 MHz, DMSO-d ₆) de EBE-8 (657).....	258
Fig. 203 - Espectro de RMN ¹ H, ¹ H – COSY (300 MHz, CDCl ₃) de EBE-8 (657).....	258

Fig. 204 - Espectro de RMN ^1H , ^1H – NOESY (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) de EBE-8 (657).....	259
Fig. 205 - Espectro de massa de EBE-8 (657).....	259
Fig. 206 - Acoplamentos a longa distância (^1H , ^{13}C – HMBC) de EBE-9 (658).....	261
Fig. 207 - Constantes de acoplamento de H-3/H-4 e H-3/H-2.....	262
Fig. 208 - Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBE-9 (658)...	264
Fig. 209 - Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) de EBE-9 (658).....	264
Fig. 210 - Espectro de RMN ^{13}C -BB (75 MHz, CDCl_3) de EBE-9 (658).....	265
Fig. 211 - Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (75 MHz, CDCl_3) de EBE-9 (658).....	265
Fig. 212 - Espectro de RMN HMQC (300 e 75 MHz, CDCl_3) de EBE-9 (658).....	266
Fig. 213 - Espectro de RMN HMBC (300 e 75 MHz, CDCl_3) de EBE-9 (658).....	266
Fig. 214 - Espectro de RMN ^1H , ^1H – COSY (300 MHz, CDCl_3) de EBE-9 (658).....	267
Fig. 215 - Espectro de massa de EBE-9 (658).....	267
Fig. 216 - Acoplamentos a longa distância (^1H , ^{13}C – HMBC) de EBA-9 (593).....	269
Fig. 217 - Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBA-9 (593)...	272
Fig. 218 - Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de EBA-9 (593).....	272
Fig. 219 - Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, CDCl_3) de EBA-9 (593).....	273
Fig. 220 - Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de EBA-9 (593)...	273
Fig. 221 - Espectro de RMN HMQC (500 e 125 MHz, CDCl_3) de EBA-9 (593).....	274
Fig. 222 - Espectro de RMN HMBC (500 e 125 MHz, CDCl_3) de EBA-9 (593).....	274
Fig. 223 - Espectro de massa de EBA-9 (593).....	275
Fig. 224 - Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBE-5 (629)...	278
Fig. 225 - Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de EBE-5 (629).....	278
Fig. 226 - Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, CDCl_3) de EBE-5 (629).....	279
Fig. 227 - Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de EBE-5 (629)...	279
Fig. 228 - Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de EBE-5 (629)...	280
Fig. 229 - Acoplamentos à longa distância (^1H , ^{13}C – HMBC) observados para EBEO-1 (52).....	282
Fig. 230 - Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBEO-1 (52)...	284
Fig. 231 - Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de EBEO-1 (52).....	284

Fig. 232 - Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, CDCl_3) de EBEO-1 (52).....	285
Fig. 233 - Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de EBEO-1 (52)..	285
Fig. 234 - Espectro de RMN HMQC (500 e 125 MHz, CDCl_3) de EBEO-1 (52).....	286
Fig. 235 - Espectro de RMN HMBC (500 e 125 MHz, CDCl_3) de EBEO-1 (52).....	286
Fig. 236 - Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBE-14 (659).	290
Fig. 237 - Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) de EBE-14 (659).....	290
Fig. 238 - Espectro de RMN ^{13}C -BB (75 MHz, CDCl_3) de EBE-14 (659).....	291
Fig. 239 - Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (75 MHz, CDCl_3) de EBE-14 (659)...	291
Fig. 240 - Espectro de RMN HMQC (300 e 75 MHz, CDCl_3) de EBE-14 (659).....	292
Fig. 241 - Espectro de massa de EBE-14 (659).....	292
Fig. 242 - Principais acoplamentos à longa distância (^1H , ^{13}C – HMBC) observados para EBEO-2 (53).....	294
Fig. 243 - Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBEO-2 (53)...	296
Fig. 244 - Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de EBEO-2 (53).....	296
Fig. 245 - Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, CDCl_3) de EBEO-2 (53).....	297
Fig. 246 - Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de EBEO-2 (53)..	297
Fig. 247 - Espectro de RMN HMQC (500 e 125 MHz, CDCl_3) de EBEO-2 (53).....	298
Fig. 248 - Espectro de RMN HMBC (500 e 125 MHz, CDCl_3) de EBEO-2 (53).....	298
Fig. 249 - Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de BT-1 (32 e 33).....	301
Fig. 250 - Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, CDCl_3) de BT-1 (32 e 33).....	301
Fig. 251 - Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de BT-1 (32 e 33).	302
Fig. 252 - Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBE-6 (660)....	306
Fig. 253 - Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) de EBE-6 (660).....	306
Fig. 254 - Espectro de RMN ^{13}C -BB (75 MHz, CDCl_3) de EBE-6 (660).....	307
Fig. 255 - Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (75 MHz, CDCl_3) de EBE-6 (660).....	307
Fig. 256 - Espectro de RMN HMQC (300 e 75 MHz, CDCl_3) de EBE-6 (660).....	308
Fig. 257 - Espectro de massa de EBE-6 (660).....	308
Fig. 258 - Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBA-3 (617 e 618).....	311
Fig. 259 - Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) de EBA-3 (617 e 618).....	311
Fig. 260 - Espectro de RMN ^{13}C -BB (75 MHz, CDCl_3) de EBA-3 (617 e 618).....	312
Fig. 261 - Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (75 MHz, CDCl_3) de EBA-3 (617 e 618).....	312

Fig. 262 - Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBA-5 (619 e 661).....	314
Fig. 263 - Espectro de RMN ¹ H (500 MHz, C ₅ D ₅ N) de EBA-5 (619 e 661).....	314
Fig. 264 - Cromatograma dos ésteres metílicos dos ácidos graxos de <i>E. ballotaeifolium</i>	317
Fig. 265 - Cromatograma dos ésteres metílicos dos ácidos graxos de <i>E. betonicaeforme</i>	317
Fig. 266 - Espectro de massa do éster metílico do ácido tetradecanóico (1).....	318
Fig. 267 - Espectro de massa do éster metílico do ácido pentadecanóico (2).....	318
Fig. 268 - Espectro de massa do éster metílico do ácido hexadecanóico (3).....	318
Fig. 269 - Espectro de massa do éster metílico do ácido heptadecanóico (4).....	319
Fig. 270 - Espectro de massa do éster metílico do ácido 9,12-octadecadienóico (5).....	319
Fig. 271 - Espectro de massa do éster metílico do ácido 9,12,15-octadecatrienóico (5).....	319
Fig. 272 - Espectro de massa do éster metílico do ácido octadecanóico (6).....	320
Fig. 273 - Espectro de massa do éster metílico do ácido eicosanóico (7).....	320
Fig. 274 - Espectro de massa do éster metílico do ácido docosanóico (8).....	320
Fig. 275 - Espectro de massa do éster metílico do ácido tricosanóico (9).....	321
Fig. 276 - Espectro de massa do éster metílico do ácido tetracosanóico (10).....	321
Fig. 277 - Espectro de massa do éster metílico do ácido hexacosanóico (11).....	321
Fig. 278 - Espectro de massa do éster metílico do ácido heptacosanóico (12).....	322

LISTA DE TABELAS

Tab. 1 - Relação das espécies de <i>Eupatorium</i> investigadas e seus respectivos constituintes químicos isolados.....	10
Tab. 2 - Lactonas sesquiterpênicas - Dados de RMN ¹ H e ¹³ C.....	23
Tab. 3 - Estruturas de lactonas sesquiterpênicas cujos dados de RMN ¹ H e ¹³ C não foram encontrados ou não tivemos acesso.....	72
Tab. 4 - Estruturas dos outros terpenos isolados de <i>Eupatorium</i>	74
Tab. 5 - Estruturas de flavonóides isolados de <i>Eupatorium</i>	84
Tab. 6 - Estruturas de derivados fenólicos isolados de <i>Eupatorium</i>	88
Tab. 7 - Estruturas de cromenos isolados de <i>Eupatorium</i>	91
Tab. 8 - Estruturas de compostos benzofurânicos isolados de <i>Eupatorium</i>	93
Tab. 9 - Estruturas de cumarinas isoladas de <i>Eupatorium</i>	94
Tab. 10 - Estruturas de alcalóides isolados de <i>Eupatorium</i>	95
Tab. 11 - Estruturas de lactonas isoladas de <i>Eupatorium</i>	96
Tab. 12 - Estruturas de quinonas isoladas de <i>Eupatorium</i>	96
Tab. 13 - Estruturas de esteróides isolados de <i>Eupatorium</i>	96
Tab. 14 - Estruturas de outros compostos isolados de <i>Eupatorium</i>	97
Tab. 15 - Percentuais dos componentes químicos (%) dos óleos essenciais da parte aérea (I), folhas (II) e talos (III) de <i>B. trinervis</i>	104
Tab. 16 - Resultados referentes à atividade antimicrobiana do óleo essencial de <i>B. trinervis</i>	105
Tab. 17 - Percentuais dos componentes químicos (%) dos óleos essenciais da parte aérea de <i>E. ballotaefolium</i>	109
Tab. 18 - Percentuais dos componentes químicos (%) dos óleos essenciais da parte aérea e raízes de <i>E. betonicaeforme</i>	113
Tab. 19 - Resultados referentes à atividade larvicida dos óleos essenciais de <i>E. betonicaeforme</i> e dos constituintes (52) e (53).....	114
Tab. 20 - Percentuais dos componentes químicos (%) do óleo essencial da parte aérea de <i>E. pauciflorum</i>	117
Tab. 21 - Percentuais dos componentes químicos (%) dos óleos essenciais da parte aérea de <i>P. apodochepala</i> (I e II).....	121

Tab. 22 - Resultados referentes às atividades larvicida e nematicida dos óleos essenciais da parte aérea de <i>P. apodocephala</i>	122
Tab. 23 - Percentuais dos componentes químicos (%) dos óleos essenciais da parte aérea de <i>P. oligocephala</i> (I e II).....	125
Tab. 24 - Resultados referentes às atividades nematicida e larvicida dos óleos essenciais da parte aérea de <i>P. oligocephala</i>	125
Tab. 25 - Percentuais dos componentes químicos (%) do óleo essencial da parte aérea de <i>V. chalybaea</i>	128
Tab. 26 - Percentuais dos componentes químicos (%) do óleo essencial da parte aérea (I) de <i>Vernonia scorpiodes</i>	131
Tab. 27 - Percentuais dos componentes químicos (%) dos óleos essenciais da parte aérea de <i>V. diversifolia</i>	135
Tab. 28 - Padrão de hidrogenação determinado através da análise comparativa entre os espectros de RMN ¹³ C-BB e DEPT 135° de EBA-1.....	164
Tab. 29 - Deslocamentos químicos (δ) de RMN ¹³ C (CDCl ₃) de EBA-1 (352) e EBA-1a (648).....	167
Tab. 30 - Deslocamentos químicos (δ) de RMN ¹³ C e ¹ H (CDCl ₃) de EBA-1, com seus derivados EBA1-H (649), EBA1-O (650) e EBA1-E (651).....	176
Tab. 31 - Padrão de hidrogenação determinado através da análise comparativa entre os espectros de RMN ¹³ C-BB e DEPT 135° de EBA-2.....	182
Tab. 32 - Deslocamentos químicos (δ) de RMN ¹³ C (CDCl ₃) de EBA-2 (212) e EBA-2a (652).	183
Tab. 33 - Padrão de hidrogenação determinado através da análise comparativa entre os espectros de RMN ¹³ C-BB e DEPT 135° de EBA-7.....	186
Tab. 34 - Deslocamentos químicos (δ) de RMN ¹³ C (CDCl ₃) de EBA-7 (207).....	188
Tab. 35 - Padrão de hidrogenação determinado através da análise comparativa entre os espectros de RMN ¹³ C-BB e DEPT 135° de EBA-8.....	192
Tab. 36 - Deslocamentos químicos (δ) de RMN ¹³ C (CDCl ₃) de EBA-8 (653).....	195
Tab. 37 - Deslocamentos químicos (δ) de RMN ¹³ C (CDCl ₃) de EBE-3 (202 e 213)....	201
Tab. 38 - Padrão de hidrogenação determinado através da análise comparativa entre os espectros de RMN ¹³ C-BB e DEPT 135° de EBA-4.....	205
Tab. 39 - Deslocamentos químicos (δ) de RMN ¹³ C (DMSO-d ₆) de EBA-4 (348).....	206

Tab. 40 - Padrão de hidrogenação determinado através da análise comparativa entre os espectros de RMN ^{13}C -BB e DEPT 135° de EBE-10.....	210
Tab. 41 - Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^1H e ^{13}C (CHCl_3) de EBE-10 (396)....	213
Tab. 42 - Padrão de hidrogenação determinado através da análise comparativa entre os espectros de RMN ^{13}C -BB e DEPT 135° de EBE-12.....	219
Tab. 43 - Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^1H e ^{13}C ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) de EBE-12 (389).....	220
Tab. 44 - Padrão de hidrogenação determinado através da análise comparativa entre os espectros de RMN ^{13}C -BB e DEPT 135° de EBA-6.....	225
Tab. 45 - Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^1H e ^{13}C (DMSO-d_6) de EBA-6 (392).....	227
Tab. 46 - Padrão de hidrogenação determinado através da análise comparativa entre os espectros de RMN ^{13}C -BB e DEPT 135° de EBE-4.....	232
Tab. 47 - Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^1H e ^{13}C (CDCl_3) de EBE-4 (654).....	235
Tab. 48 - Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^{13}C (CDCl_3) de EBEP-4 (655).....	242
Tab. 49 - Padrão de hidrogenação determinado através da análise comparativa entre os espectros de RMN ^{13}C -BB e DEPT 135° de EBE-7.....	244
Tab. 50- Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^1H e ^{13}C (CDCl_3) de EBE-7 (656).....	246
Tab. 51 - Padrão de hidrogenação determinado através da análise comparativa entre os espectros de RMN ^{13}C -BB e DEPT 135° de EBE-8.....	251
Tab. 52 - Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^1H e ^{13}C ($(\text{CD}^3)_3\text{CO}$) de EBE-8 (657).....	254
Tab. 53 - Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^1H e ^{13}C (CHCl_3) de EBE-9 (658).....	263
Tab. 54 - Padrão de hidrogenação determinado através da análise comparativa entre os espectros de RMN ^{13}C -BB e DEPT 135° de EBA-9.....	269
Tab. 55 - Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^1H e ^{13}C (CHCl_3) de EBA-9 (593).....	271
Tab. 56 - Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^{13}C (CDCl_3) de EBE-5 (629).....	277
Tab. 57 - Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^{13}C e ^1H (CDCl_3), HMQC e HMBC de EBEO-1 (52).....	283
Tab. 58 - Padrão de hidrogenação determinado através da análise comparativa entre os espectros de RMN ^{13}C -BB e DEPT 135° de EBE-14.....	287
Tab. 59 - Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^{13}C e ^1H (CDCl_3), HMQC e HMBC de EBE-14 (659).....	289

Tab. 60- Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^{13}C e ^1H (CDCl_3), HMQC e HMBC de EBEO-2 (53).....	295
Tab. 61 - Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^{13}C e ^1H (CDCl_3) de BT-1 (32 e 33)..	300
Tab. 62 - Padrão de hidrogenação determinado através da análise comparativa entre os espectros de RMN ^{13}C -BB e DEPT 135° de EBE-6.....	304
Tab. 63 - Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^{13}C (CDCl_3) de EBE-6 (660).....	305
Tab. 64 - Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^{13}C (CDCl_3) de EBA-3 (617 e 618)....	310
Tab. 65 - Ácidos graxos identificados na fração éter de petróleo da parte aérea de <i>E. ballotaefolium</i> (I) e <i>E. betonicaeforme</i> (II).....	316
Tab. 66 - Relação das plantas estudadas pertencentes à família Asteraceae.....	326
Tab. 67 - Espécies utilizadas na extração de óleos essenciais.....	327
Tab. 68 - Dados referentes ao tratamento cromatográfico do óleo essencial de <i>B. trinervis</i>	328
Tab. 69 - Dados referentes ao tratamento cromatográfico do óleo essencial de <i>E. betonicaeforme</i>	329
Tab. 70 - Dados referentes à obtenção dos extratos da parte aérea e raízes de <i>E. ballotaefolium</i>	330
Tab. 71 - .Dados referentes ao fracionamento cromatográfico do extrato hexânico da parte aérea (EBH-PA).....	331
Tab. 72 - Dados referentes ao fracionamento cromatográfico da fração insaponificável.....	333
Tab. 73 - Dados referentes ao fracionamento cromatográfico da fração CH_2Cl_2 (EBHPA.D).....	335
Tab. 74 - Dados referentes ao fracionamento cromatográfico do extrato EtOH da parte aérea (EBE-PA).....	336
Tab. 75 - Dados referentes ao fracionamento da fração CHCl_3 (EBEPA.C).....	337
Tab. 76 - Dados referentes ao fracionamento cromatográfico da fração 81.....	337
Tab. 77 - Dados referentes ao fracionamento cromatográfico do extrato hexânico das raízes (EBH-R).....	340
Tab. 78 - Dados referentes ao fracionamento cromatográfico das frações 14-22.....	340
Tab. 79 - Dados referente ao fracionamento cromatográfico do extrato ETOH das raízes de <i>E. ballotaefolium</i>	341
Tab. 80 - Dados referentes ao fracionamento da fração CH_2Cl_2 (EBER.D).....	342

Tab. 81 - Dados referentes aos diversos extratos obtidos de <i>E. betonicaeforme</i>	343
Tab. 82 - Dados referentes ao fracionamento cromatográfico do extrato hexânico da parte aérea de <i>E. betonicaeforme</i>	343
Tab. 83 - Dados referentes ao fracionamento cromatográfico da fração CH ₂ Cl ₂ (EBEPA.H).....	347
Tab. 84 - Dados referentes ao fracionamento cromatográfico da fração 11-17.....	347
Tab. 85 - Dados referentes ao fracionamento cromatográfico do extrato hexânico das flores de <i>E. betonicaeforme</i>	349
Tab. 86 - Dados referentes ao fracionamento cromatográfico da fração 35-44.....	350
Tab. 87 - Dados referentes ao fracionamento das frações 196-213.....	352
Tab. 88 - Dados referentes ao fracionamento cromatográfico do extrato ETOH das flores de <i>E. betonicaeforme</i>	353
Tab. 89 - Dados referentes ao fracionamento cromatográfico da fração hexano/AcOEt 25%.....	355
Tab. 90 - Dados referentes ao fracionamento cromatográfico da fração hexano/AcOEt 50%.....	356
Tab. 91 - Dados referentes ao fracionamento cromatográfico do extrato hexânico das raízes de <i>E. betonicaeforme</i>	357
Tab. 92 - Dados referentes ao fracionamento cromatográfico do extrato etanólico das raízes de <i>E. betonicaeforme</i>	358
Tab. 93 - Dados referentes ao fracionamento das frações 23-50.....	359

LISTA DE FLUXOGRAMA S

Fluxograma 1 - Método de extração dos óleos essenciais das espécies estudadas.....	327
Fluxograma 2 - Isolamento de BT-1 a partir do óleo essencial das folhas de <i>B. trinervis</i>	329
Fluxograma 3 - Isolamento de EBEO-1 e EBEO-2 da parte aérea de <i>E. betonicaeforme</i>	330
Fluxograma 4 - Hidrólise e metilação das frações éter de petróleo (EBHPA.E) e hexânica (EBHPA.H), obtidas do fracionamento do extrato hexânico da parte aérea de <i>E. ballotaefolium</i>	334
Fluxograma 5 - Isolamento de EBA-1, EBA-2, EBA-3, EBA-4, EBA-5 e EBA-6 a partir dos extratos hexânico e etanólico, da parte aérea de <i>E. ballotaefolium</i>	338
Fluxograma 6 - Isolamento dos constituintes químicos EBA-3, EBA-7, EBA-8 e EBA-9 a partir dos extratos hexânico e etanólico das raízes de <i>E. ballotaefolium</i>	342
Fluxograma 7 - Representação esquemática da metodologia de hidrólise e metilação da fração éter de petróleo, do extrato hexânico da parte aérea de <i>E. betonicaeforme</i> e isolamento de EBE-1.....	345
Fluxograma 8 - Isolamento dos constituintes químicos EBE-2 e EBE-3, obtidos a partir do extrato hexânico da parte aérea de <i>E. betonicaeforme</i>	348
Fluxograma 9 - Isolamento dos constituintes químicos EBE-2, EBE-4, EBE-5, EBE-6, EBE-7, EBE-8, EBE-9, EBE-10, EBE-11, e EBE-12, obtidos dos extratos hexânico e etanólico das flores de <i>E. betonicaeforme</i>	356

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Estrutura dos constituintes químicos isolados de <i>B. trinervis</i>	4
Quadro 2 - Estrutura dos constituintes químicos isolados de <i>E. ballotaefolium</i>	4
Quadro 3 - Estrutura dos constituintes químicos isolados de <i>E. betonicaeforme</i>	5
Quadro 4 - Proposta mecanística para as fragmentações que justificam os picos principais registrados no espectro de massa de EBE-9.....	261

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

δ	Deslocamento químico em ppm
BB	Broad Band Decoupling
CC	Cromatografia em Coluna
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CG	Cromatografia Gasosa
CG/EM	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa
CG-DIC	Cromatografia Gasosa com Detecção por Ionização com Chama
COSY	Correlation Spectroscopy
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
EM	Espectrometria de Massa
FM	Fórmula Molecular
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Connectivity
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
IK	Índice de Kovat
IV	Infravermelho
<i>J</i>	Constante de acoplamento
<i>m</i> -CPBA	Ácido <i>m</i> -cloroperbenzóico
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
PM	Peso Molecular
P.f.	Ponto de fusão
RMN ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
THF	Tetra-hidrofurano
TR	Tempo de Retenção
UV	Ultravioleta

RESUMO

Este trabalho descreve a investigação química de plantas da família Asteraceae nativas da flora cearense, pertencentes aos gêneros *Baccharis*, *Eupatorium*, *Pectis*, *Verbesina* e *Vernonia*. *Eupatorium ballotaefolium* H.B.K. e *E. betonicaeforme* Baker foram selecionados para o estudo da composição química volátil e não-volátil, enquanto *Baccharis trinervis* (Lam.) Pers., *E. pauciflorum* Kunth, *Pectis apodocephala* Baker, *P. oligocephala* Baker, *Verbesina diversifolia* D.C., *Vernonia chalybaea* Mart. e *V. scorpioides* (Lam.) Pers., tiveram exclusivamente a composição química dos óleos essenciais determinados. O potencial antimicrobiano, larvicida e nematocida de alguns óleos foi avaliado. O óleo essencial de *B. trinervis* apresentou moderada atividade antimicrobiana, enquanto os óleos essenciais de *P. apodocephala*, *P. oligocephala* e *E. betonicaeforme*, incluindo dois de seus principais constituintes, 2,2-dimetil-6-vinilcroman-4-ona e 2-senecioil-4-vinilfenol, apresentaram significativa atividade larvicida contra larvas do *Aedes aegypti*. Os óleos essenciais das *Pectis* acima mencionadas, também apresentaram propriedades nematocida contra o fito-nematóide *Meloidogyne incognita*. Neste trabalho investigou-se ainda, a composição dos ácidos graxos contidos nas frações apolares dos extratos hexânicos da parte aérea de *E. ballotaefolium* e *E. betonicaeforme*. Foram identificados um total de 13 ácidos graxos, sendo o ácido hexadecanóico (C_{16:0}) o constituinte majoritário para ambas as espécies. A prospecção química relativa às duas espécies de *Eupatorium* resultou no isolamento e identificação de 11 substâncias para *E. ballotaefolium* e 17 substâncias para *E. betonicaeforme*. Do extrato hexânico da parte aérea de *E. ballotaefolium* isolou-se, em mistura, os fitoesteróides β -sitosterol e estigmasterol e os triterpenos acetato de taraxasterila e taraxasterol, enquanto do extrato etanólico, foram isolados e caracterizados os flavonóides nepetina e quercetina na forma glicosilada e as formas glicosídicas do sitostetol e estigmasterol. Do extrato hexânico das raízes foram isolados os triterpenos epifriedelanol e dammara-20,24-dien-3 β -ol e do extrato etanólico foi obtida a cumarina 11-hidroxi-11,12-di-hidroobliquina. Do extrato hexânico das flores de *E. betonicaeforme* foram isolados uma lactona sesquiterpênica, 8 β -angeloiloxi-9 β ,10 β -di-hidroxi-1-oxo-germacra-4E,11(13)dien-12,6 α -olido, uma lactona de cadeia longa, 3 β -hidroxieicosan-1,5 β -olido, os diterpenos ácido grandiflórico e ácido 15 α -decanoiloxi-caur-16-en-19-óico, o esteróide espinasterol e o ácido hexacosanóico, enquanto do extrato etanólico, foram isolados o triterpeno acetato de taraxasterila e os flavonóides, nepetina, canferol e ramnocitrina. Do extrato hexânico das raízes, isolou-se em mistura, os

esteróides β -sitosterol e estigmasterol, enquanto do extrato etanólico isolou-se a cromona 6,6-acetil-2,2-dimetilcroman-4-ona e o flavonóide nepetina. Do extrato hexânico da parte aérea isolou-se a mistura binária dos triterpenos α - e β -amirina, além do acetato de taraxasterila. De acordo com o levantamento bibliográfico, o diterpeno denominado ácido 15 α -decanoiloxi-caur-16-en-19-óico, ainda não havia sido registrado na literatura e os constituintes 8 β -angeloiloxi-9 β ,10 β -di-hidroxi-1-oxo-germacra-4*E*,11(13)dien-12,6 α -olido, 3 β -hidroxieicosan-1,5 β -olido, 2,2-dimetil-6-vinil-croman-4-ona, 6-acetil -2,2-dimetil-croman-4-ona, 2-senecioil-4-vinilfenol e damara-20,24-dien-3 β -ol, estão sendo registrados pela primeira vez no gênero. A lactona 8 β -angeloiloxi-9 β ,10 β -di-hidroxi-1-oxo-germacra-4*E*,11(13)dien-12,6 α -olido e o flavonóide nepetina apresentaram moderado potencial citotóxico quando testados frente a um painel de células tumorais, apresentando IC₅₀ nas faixas de 1,27-7,16 e 5,48-15,12 μ g/mL, respectivamente. A determinação estrutural dos metabólitos secundários isolados neste trabalho envolveu o uso de técnicas espectrométricas como infravermelho (IV), espectrometria de massa (EM) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H) e carbono-13 (RMN ¹³C), incluindo técnicas bidimensionais como COSY, HMQC, HMBC e NOESY, bem como comparação com dados descritos na literatura.

ABSTRACT

This work describes the chemical investigation of native plants of the Asteraceae family from Ceará State flora, belonging to the genera *Baccharis*, *Eupatorium*, *Pectis*, *Verbesina* and *Vernonia*. *Eupatorium ballotaefolium* H.B.K. and *E. betonicaeforme* Baker were selected to study their volatile and non-volatile chemical composition, while for *Baccharis trinervis* (Lam.) Pers., *E. pauciflorum* Kunth, *Pectis apodocephala* Baker, *P. oligocephala* Baker, *Verbesina diversifolia* D.C., *Vernonia chalybaea* Mart. and *V. scorpioides* (Lam.) Pers only the chemical composition of the essential oils, was determined. The antimicrobial, larvicidal and nematocidal potential of some of the oils were evaluated. The essential oil of *B. trinervis* showed moderate antimicrobial activity, while the essential oils of *P. apodocephala*, *P. oligocephala* and *E. betonicaeforme*, including two of their major constituents, 2,2-dimethyl-6-vinylchroman-4-one and 2-senecioyl-4-vinylphenol, showed significant larvicidal activity against the *Aedes aegypti* larvae. The essential oils from the above mentioned *Pectis* species also showed nematocidal properties against the nematode *Meloidogyne incognita*. The fatty acid composition of the apolar fractions from the hexane extracts of the aerial parts of *E. ballotaefolium* and *E. betonicaeforme* was also examined. A total of 13 fatty acids were identified, being hexadecanoic acid (C₁₆:0) the major compound for both species. The chemical analysis of both *Eupatorium* species resulted in the isolation and characterization of 11 substances for *E. ballotaefolium* and 17 substances for *E. betonicaeforme*. From the hexane extract of the aerial parts of *E. ballotaefolium* was isolated a mixture of β -sitosterol and stigmasterol, the triterpenes taraxasteryl acetate and taraxasterol, while the flavonoids nepetin and quercetin-3-O-glucoside and a binary mixture of sitosterol and stigmasterol glucosylated, were isolated from the ethanol extract. From the hexane extract of the roots were isolated the triterpenes epifriedelanol and dammara-20,24-dien-3 β -ol and from the ethanol extract was obtained the coumarin 11-hydroxy-11,12-di-hydroobliquine. From the hexane extract of *E. betonicaeforme* flowers a sesquiterpene lactone, 8 β -angeloyloxy-9 β ,10 β -dihydroxy-1-oxo-germacra-4E,11(13)dien-12,6 α -olide, a long chain lactone 3 β -hydroxiicosan-1,5 β -olide, the diterpenes grandifloric and 15 α -decanoyloxy-kaur-16-en-19-oic acids, the steroid spinasterol and hexacosanoic acid were isolated. From the ethanol extract were isolated taraxasteril acetate, nepetin, kaempferol and ramnocitrin. From the hexane extract of the roots were isolated the mixture of β -sitosterol and stigmasterol, while from the ethanol extract were isolated 6,6-acetyl-2,2-dimethylchroman-4-one and

nepetin. The hexane extract of the aerial parts were obtained the binary mixture of α - and β -amyrin, and taraxasteryl acetate. To the best of our knowledge the diterpene characterized as 15 α -decanoyloxy-kaur-16-en-19-oic acid is a new substance while the compounds 8 β -angeloyloxy-9 β ,10 β -dihydroxy-1-oxo-germacra-4*E*,11(13)dien-12,6 α -olide, 3 β -hydroxyeicosan-1,5 β -olide, 2,2-dimethyl-6-vinyl-chroman-4-one, 6-acetyl-2,2-dimethyl-chroman-4-one, 2-senecieryl-4-vinylphenol and dammara-20,24-dien-3 β -ol are being reported for the first time to the genus. The lactone 8 β -angeloyloxy-9 β ,10 β -dihydroxy-1-oxo-germacra-4*E*,11(13)dien-12,6 α -olide and the flavonoid nepetin showed moderated cytotoxic activity against a panel of five cell lines with IC₅₀ in the range of 1,27-7,16 e 5,48-15,12 μ g/mL, respectively. The structures of all secondary metabolites were established using spectrometric data such as IR, MS, ¹H and ¹³C NMR, including bidimensional techniques (COSY, HMQC, HMBC and NOESY), and comparison with from the literature data.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas os produtos naturais têm desempenhado um importante papel no processo de descoberta de novos fármacos ou têm sido empregados como matéria-prima na síntese de substâncias bioativas, por exemplo, os derivados 4-hidróxi-cumarínicos que originaram o dicumarol, anticoagulante que interfere na ação da vitamina K, os derivados terpênicos da pulegona, que têm sido empregados como matéria-prima em síntese para a obtenção de artemisina, uma lactona sesquiterpênica com propriedade antimalárica, o taxol (conhecido comercialmente como Paclitaxel[®]) e os alcalóides da vinca (vimblastina e vincristina), utilizados no tratamento de vários tipos de neoplasias (Simões et al., 2000; Yunes et al., 2001; Almeida et al., 2005). Da mesma forma, muitas substâncias naturais, inclusive óleos essenciais têm sido bastante utilizados como matéria prima pelas indústrias de cosméticos, de alimentos e farmacêuticas, constituindo-se em uma importante fonte comercial (Craveiro et al., 1989).

Inúmeras plantas de diferentes gêneros da família Asteraceae são conhecidas por seus usos etnofarmacológicos. Como resultado, muitas têm sido investigadas do ponto de vista farmacológico, por exemplo: *Vernonia cinerea* apresentou atividade analgésica, antipirética e antiinflamatória, (Iwalewa et al., 2003), *Baccharis pedunculata* mostrou propriedade antifúngica (Rahalison et al., 1995), *Egletes viscosa* apresentou atividade hepatoprotetora, antinociceptiva, gastroprotetora e antidiarreica (Silveira e Pessoa, 2005) e *Matricaria chamomilla* propriedade antiinflamatória e antiespasmódica (Matos, 1994).

O gênero *Eupatorium*, um dos maiores da família Asteraceae, é representado por espécies que são largamente utilizadas na medicina popular, em diferentes partes do mundo, por apresentarem diversas propriedades farmacológicas como: adstringente, anti-reumática, antimicrobiana, hepatoprotetora, desinfetante e analgésica, sendo ainda empregadas no tratamento de várias doenças especialmente diabetes, hepatite, disenteria, malária, úlcera estomacal e dor de cabeça (Muschiatti et al., 1994; Lang et al., 2001; El-Seedi et al., 2002). Corroborando o uso medicinal popular, a literatura tem demonstrado que extratos e óleos essenciais, bem como substâncias com propriedades biológicas têm sido obtidos de espécies de *Eupatorium* (Habtemarian, 1998; De las Heras et al., 1998; El-Seedi et al., 2002), de forma que este gênero constitui-se em uma fonte promissora para o desenvolvimento de novos

fármacos. Estas informações impeliram-nos a estudar a composição química de plantas do gênero *Eupatorium* estendendo-se a outras espécies pertencentes à família Asteraceae.

Para o estudo da composição química volátil e não-volátil foram selecionadas as espécies *E. ballotaefolium* e *E. betonicaeforme*; e para estudo exclusivamente dos óleos essenciais *Baccharis tinervis*, *E. pauciflorum*, *Pectis apodocephala*, *Pectis oligocephala*, *Verbesina diversifolia*, *Vernonia chalybaea* e *Vernonia scorpioides*. A prospecção química relativa as duas espécies de *Eupatorium* resultou no isolamento e identificação de 11 substâncias para *E. ballotaefolium* e 17 substâncias para *E. betonicaeforme*. Do extrato hexânico da parte aérea de *E. ballotaefolium* foram isolados, em mistura, os fitoesteróides β -sitosterol e estigmasterol, e os triterpenos acetato de taraxasterila e taraxasterol, enquanto do extrato etanólico foram isolados e caracterizados os flavonóides nepetina e quercetina na forma glicosilada. Do extrato hexânico das raízes foram isolados os triterpenos friedelanol e dammara-20,24-dien-3 β -ol e do extrato etanólico foi obtido a cumarina 11-hidroxi-11,12-di-hidroobliquina (Quadro 01, pág. 3).

Para a espécie *E. betonicaeforme* isolou-se 02 substâncias do óleo essencial das raízes e 15 a partir dos extratos das flores, raízes e parte aérea.

As substâncias isoladas do óleo essencial das raízes foram identificadas como sendo a 2,2-dimetil-6-vinilcroman-4-ona e o 2-senecioil-4-vinilfenol. Do extrato hexânico das flores foram isolados uma lactona sesquiterpênica, 8 β -angeloiloxi-9 β ,10 β -di-hidroxi-1-oxo-germacra-4*E*,11(13)dien-12,6 α -olido, uma lactona de cadeia longa 3 β -hidroxieicosan-1,5 β -olido, os diterpenos ácido grandiflórico e ácido 15 α -decanoiloxi-caur-16-en-19-óico, o esteróide espinasterol e o ácido hexacosanóico, enquanto do extrato etanólico, foram isolados o triterpeno acetato de taraxasterila e os flavonóides nepetina, canferol e ramnocitrina. Do extrato hexânico das raízes, isolou-se, em mistura, os esteróides β -sitosterol e estigmasterol, a cromona 6,6-acetil-2,2-dimetilcroman-4-ona e o flavonóide nepetina, o qual foi previamente isolado do extrato etanólico das flores de *E. betonicaeforme* e do extrato etanólico da parte aérea de *E. ballotaefolium*. Do extrato hexânico da parte aérea isolou-se a mistura binária dos triterpenos α - e β -amirina e o acetato de taraxasterila, conforme Quadro 2, pág. 4. Isolou-se ainda uma mistura dos tricotecenos (*E*)-Dec-2-en-4,6-diinoato de metila e (*Z*)-Dec-2-en-4,6-diinoato de metila, do óleo essencial da parte aérea de *B. trinervis*. A composição química dos óleos essenciais das espécies estudadas foi determinada por CG-EM e CG-DIC.

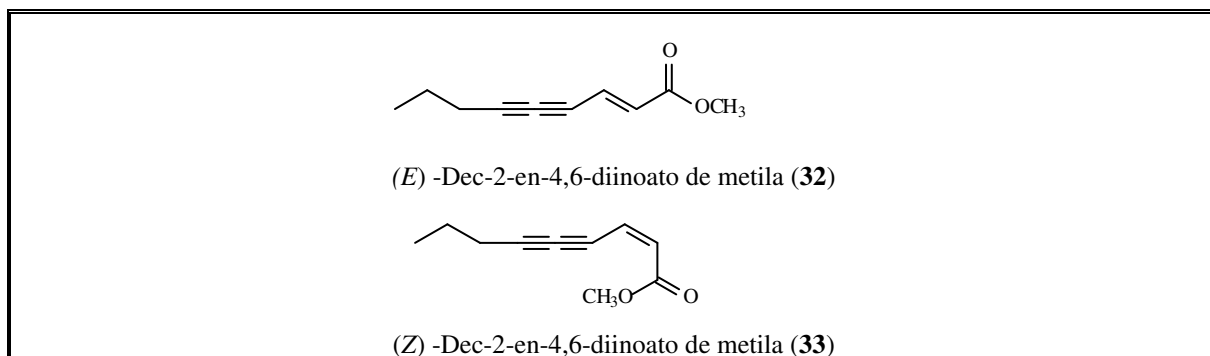
Como o triterpeno acetato de taraxasterila foi isolado em quantidade significativa, preparou-se alguns derivados utilizando reações convencionais envolvendo a dupla ligação.

Para o isolamento dos compostos utilizou-se técnicas cromatográficas clássicas como cromatografia gravitacional e sob pressão, utilizando gel de sílica, e cromatografia de exclusão molecular empregando Sephadex LH-20.

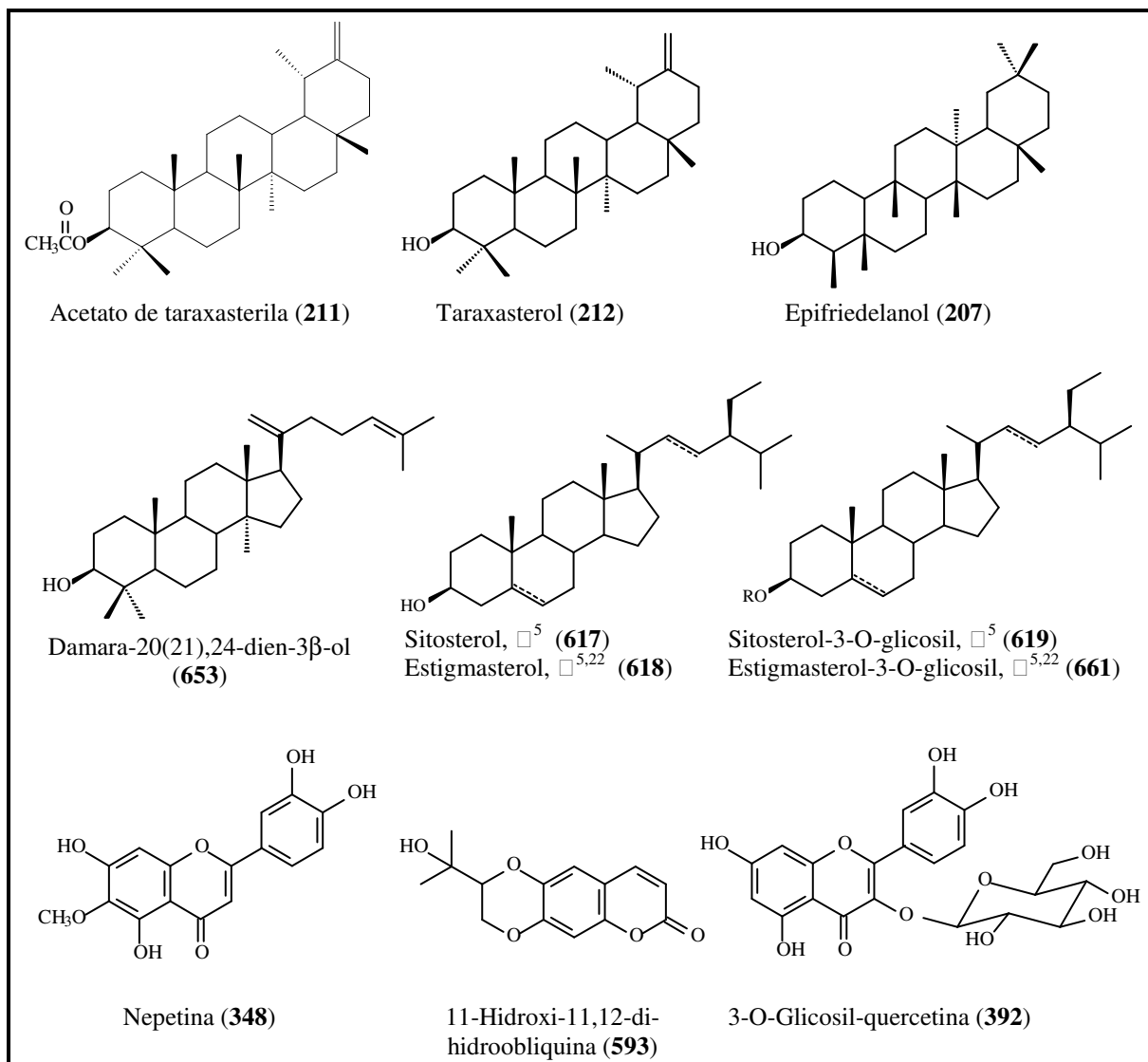
A determinação estrutural das substâncias foi realizada através do uso de técnicas espectrométricas como infravermelho (IV), espectrometria de massa (EM) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) e carbono-13 (RMN ^{13}C), incluindo técnicas bidimensionais como COSY, HMQC, HMBC e NOESY.

Este trabalho é constituído desta Introdução e seis capítulos divididos da seguinte forma: Capítulo **01** – Breve histórico sobre a família Asteraceae, a tribo Eupatorieae e o gênero *Eupatorium* e levantamento bibliográfico dos constituintes químicos isolados de espécies de *Eupatorium*. Capítulo **02** - Estudo dos óleos essenciais de Asteráceas nativas da flora cearense. Capítulo **03** - Elucidação estrutural dos metabólitos secundários isolados de *E. ballotaefolium* e *E. betonicaeforme*. Capítulo **04** – Parte experimental. Capítulo **05** – Conclusões e Capítulo **06** – Constantes físicas e dados espectrométricos. Todas as referências bibliográficas utilizadas estão dispostas no final deste trabalho e foram citadas conforme as normas da ABNT.

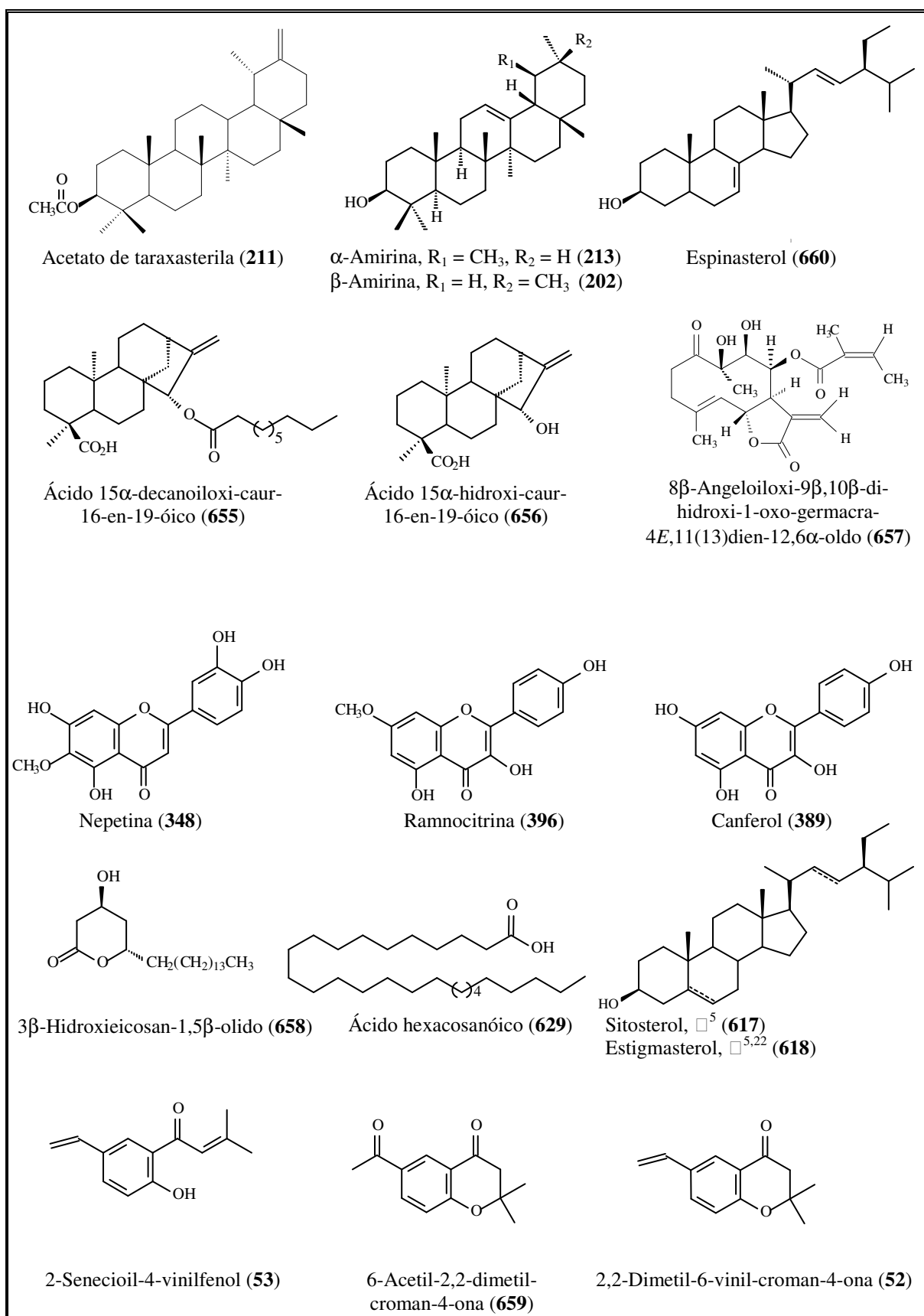
É importante destacar que esta tese originou-se a partir de um projeto de pesquisa articulado pela autora do presente trabalho na Universidade Estadual Vale do Acaraú – UVA, em parceria com pesquisadores da Universidade Federal do Ceará – UFC, com o apoio financeiro da Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico – FUNCAP; tendo como principal objetivo à investigação de plantas produtoras de óleos essenciais nativas da Serra da Meruoca, Sobral-CE.



Quadro 01. Estrutura dos constituintes químicos isolados de *Baccharis trinervis*.



Quadro 02. Estrutura dos constituintes químicos isolados de *Eupatorium ballotaefolium*.



Quadro 03. Estrutura dos constituintes químicos isolados de *Eupatorium betonicaeforme*.

- **BREVE HISTÓRICO SOBRE A FAMÍLIA ASTERACEAE, A TRIBO EUPATORIEAE E O GÊNERO *EUPATORIUM***

A família Asteraceae, também denominada de Compositae, constituindo-se na maior família das Angiospermas, compreende cerca de 1.100 gêneros, representados por 25.000 espécies amplamente distribuídas em todas as regiões tropicais, subtropicais e temperadas. No Brasil, está representada por aproximadamente 180 gêneros, sem levar em consideração àqueles criados recentemente baseados em espécies de *Eupatorium*. Na grande maioria, as Asteráceas são representadas por espécies herbáceas, arbustivas ou subarbustivas e raramente por espécies arbóreas, podendo ser anuais ou perenes (Barroso, 1986).

Várias plantas desta família são ricas em glândulas oleíferas produzindo óleos essenciais de significante importância comercial, principalmente na Europa e Estados Unidos. Dentre estas espécies, podemos destacar *Tagetes minuta* L., *Artemisia absinthium* L., *Matricaria chamomilla* L., entre outras; todas com aplicação na indústria de perfumes e licores (Craveiro et al., 1981).

Com relação à descrição botânica, as folhas são geralmente alternas, raramente verticiladas ou opostas, podendo ser sésseis ou pecioladas. O bordo do limbo pode ser inteiro, fendido ou lobado. As inflorescências são tipicamente em capítulos, característica marcante da família. Os capítulos são formados por várias flores, geralmente pequenas, assentadas em um receptáculo comum, geralmente plano, cercadas por brácteas involucrais, dispostas em uma ou mais séries. As flores individuais são andrógenas ou unissexuais, ovário ínfero, bicarpelar, unilocular e uniovulado (<http://pt.wikipedia.org/wiki/Compositae>).

De acordo com Bentham e Hoffmann *in* Barroso (1986), a família Asteraceae está representada por 13 tribos, conforme descrito a seguir:

- | | | |
|----------------|-----------------|----------------|
| 1. Vernoniaea | 6. Helenieae | 11. Cynareae |
| 2. Eupatorieae | 7. Anthemideae | 12. Mutisieae |
| 3. Astereae | 8. Senecioneae | 13. Cichorieae |
| 4. Inuleae | 9. Calenduleae | |
| 5. Heliantheae | 10. Arctotideae | |

Entre as treze tribos, destaca-se a tribo Eupatorieae (subtribo Eupatoriinae) a qual abrange, a maior parte da família Asteraceae na Região Neotropical, com cerca de 2.000 espécies, representando aproximadamente 10% desta família. As espécies pertencentes a esta tribo são em sua grande maioria ervas ou arbustos, e se caracterizam por apresentar capítulos florais discóides, estigma clavado e papiloso, flores bissexuais, nas cores branca, lilás, azul, rosa apurpurada ou púrpura (Retief, 2002).

Eupatorium é um gênero taxonomicamente complexo, com espécies distribuídas principalmente na Europa, Ásia Oriental, Taiwan, Filipinas e América do Norte. As espécies pertencentes a esse gênero são plantas anuais ou perenes, representadas por ervas ou subarbustos de porte ereto, caracterizadas por apresentar folhas opostas ou verticiladas, inflorescências terminais, usualmente, corimbosas ou piramidais. Capítulos curtos, pedicelatos ou sésseis; brácteas involucrais subembricadas; receptáculo sem pêlos. Capítulos com 3 a 23 flores; corolas de cor branca ou púrpura avermelhada e base do estilete com pêlos e aquênio com cinco ângulos (King e Robinson, 1987).

- **LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO DOS CONSTITUINTES QUÍMICOS ISOLADOS DE ESPÉCIES DE *EUPATORIUM***

Levantamento bibliográfico realizado no *Chemical Abstract* abrangendo o período de 1907 até 2005, e sites científicos <http://www.webofscience.fapesp.br>, <http://www.sciencedirect.com.br> e <http://www.google.com.br>, revelou registros de estudos para 100 espécies do gênero *Eupatorium*. Destas, as mais estudadas foram *E. adenophorum*, *E. cannabinum*, *E. odoratum*, *E. rotundifolium*, *E. serotinum* e *E. tinifolium*.

A principal classe de compostos isolados foi a das lactonas sesquiterpênicas, com 201 constituintes. Estas são caracterizadas por apresentar um sistema α -metileno- γ -lactona, e na grande maioria por exibir carbonilas α,β -insaturadas, bem como epóxidos. Esses grupos funcionais representam sítios receptores reativos para nucleófilos biológicos, como os tióis e os grupos amino das enzimas (Robbers et al., 1997). A literatura revela uma vasta gama de atividades biológicas para esses compostos, como: citotóxica (Shen et al., 2005; Yang et al., 2004), antitumoral (Lee et al., 1976; Takahashi et al., 1978), antileucêmica (Lee et al., 1977; Kupchan et al, 1973b), anti-inflamatória (Lib et al., 1998), antifúngica (Navarro García et al., 2003; Skaltsa et al, 2000), anti-malária (François e Passreiter, 2004), entre outras.

As lactonas sesquiterpênicas podem ser classificadas em três grupos principais: germacranolidos, caracterizados por conter em sua estrutura um anel de dez membros; guaianolidos, representados por um anel de cinco membros fundido a um anel de sete e os eudesmanolidos, os quais apresentam dois anéis de seis membros fundidos entre si. Os germacranolidos frequentemente apresentam uma dupla ligação entre os carbonos 1(10) e na posição 4. A estereoquímica referente a estas duplas ligações confere diferentes nomes e esqueletos para esses compostos: Aqueles que contém o sistema de duplas do tipo (1(10)Z, 4E) são denominados de melampolidos, enquanto aqueles com o sistema de duplas (1(10)E, 4Z) são chamados de heliangolidos. Exemplos destes compostos podem ser encontrados na Tabela 2, pág. 23.

Ainda com base no levantamento bibliográfico, uma outra classe de metabólitos secundários comum no gênero *Eupatorium* são os flavonóides, com 141 compostos isolados, bastante conhecidos por apresentarem diversos tipos de atividades farmacológicas, seguidos de derivados fenólicos, geralmente esterificados por grupos substituintes como angeloila,

tigloila, cinamoila, isovaleroila e isobutila representados por 55 constituintes. Outras classes de compostos freqüentes no gênero são diterpenos (47), sesquiterpenos (43), cromenos (38), compostos benzofurânicos (27), triterpenos (23) e alcalóides (18). Outros, em menores proporções, como monoterpenos, cumarinas, esteróides, lactonas e carboidratos, também são comuns no gênero.

Como pode ser visto ao longo dos anos um grande número de compostos foram isolados a partir de espécies do gênero *Eupatorium*. De acordo com nossos resultados, pode-se verificar a ocorrência de lactonas, cromonas, diterpenos, flavonóides, esteróides e derivados fenólicos em *E. betonicaeforme*. Para *E. ballotaefolium*, diferentemente do que revelou a literatura (Triana, 1984; Bohlmann et al., 1980), nenhuma lactona sesquiterpênica foi encontrada, entretanto, flavonóides, cumarinas, esteróides e triterpenos foram isolados.

Tabela 1. Relação das espécies de *Eupatorium* investigadas e seus respectivos constituintes químicos isolados.

Espécies	Parte estudada	Const. químicos	Referências
<i>E. acuminatum</i>	folhas	587, 588	Calle et al., 1985
<i>E. adenophorum</i>	flores	199	Ding e Ding, 1999
	parte aérea	329-331, 335, 587, 632	Li et al., 1997
	folhas e talos	207, 581, 618, 619, 623-625, 628	Zhu et al., 1997
	planta completa	313	Ananvoranich et al., 1989
	folhas e flores	210, 211, 617, 618, 631	Xu et al., 1988
<i>E. africanum</i>	-	206, 212, 618, 620	Gonzalez et al., 1987
	parte aérea	202, 207, 212, 215, 221, 618, 629, 638	Ansari et al., 1983
	parte aérea	275-280, 289, 302, 304, 309	Bohlmann e Gupta, 1981a
<i>E. alba</i>	parte aérea	341-345	Aqil, 1995
<i>E. alba</i>	parte aérea	383, 385	Wagner et al., 1972a
<i>E. album</i>	parte aérea	264, 265	Herz e Govindan, 1979a
	parte aérea	262, 263, 258, 259	Herz e Sharma, 1976a
<i>E. altissimum</i>	parte aérea	46, 82-87, 94, 95, 108, 117-120, 154	Boeker et al., 1986
	parte aérea	43, 44, 114-116	Jakupovic et al., 1987
	-	595	Herz et al., 1981a
	-	185	Herz et al., 1978a
	planta completa	378, 411	Dobberstein et al., 1977
<i>E. amplum</i>	-	337	De Perez et al., 1980
<i>E. angustifolium</i>	flores	346, 347	Ardila de Villarraga e Espitia de Perez, 1994

Tabela 1. cont.

Espécies	Parte estudada	Const. químicos	Referências
<i>E. angustifolium</i>	folhas	587	Mesquita et al., 1986
	folhas	337, 413	Espitia de Perez e Mery Céspedes, 1984
<i>E. anomalum</i>	-	136, 145	Cox et al., 1979
	parte aérea	78, 136, 137, 142, 145, 197	Herz et al., 1979b
<i>E. anisochromum</i>	parte aérea	13, 38, 81, 270, 311, 315, 471-476, 494-497, 512, 516	Tamayo-Catillo et al., 1988
<i>E. arbutifolium</i>	folhas	339, 340	Espitia de Perez e Villegas Molina, 1995
	-	261	Espitia de Perez e Cocunubo, 1989
<i>E. areolare</i> var. <i>leiocarpum</i>	folhas e talos	328, 336, 340, 362, 367, 392, 398, 404-406	Yu et al., 1986
<i>E. arsenii</i>	folhas	502, 540-542, 544, 551, 554-556	Fang et al., 1988
<i>E. aschenbornianum</i>	parte aérea	504, 541, 559, 560, 617, 618	Rios et al., 2003
	folhas e flores	529, 530, 548-550, 568, 580	Gómez et al., 1982
	-	290, 304, 522-525, 529	Bohlmann e Fiedler, 1978a
<i>E. azureum</i>	parte aérea	211, 248-250, 304, 307	Zdero et al., 1992
	folhas e talos	207, 211	Domínguez et al., 1973
<i>E. ayapana</i>	sementes	286	Jain e Striha, 1976
	folhas	640	Snyder, 1947
<i>E. ballotaefolium</i>	parte aérea	89, 91, 346, 348, 445	Triana, 1984
	parte aérea	91, 92, 211, 301, 304-306	Bohlmann et al., 1980a

Tabela 1. cont.

Espécies	Parte estudada	Const. químicos	Referências
<i>E. ballotaefolium</i>	raízes	301, 303-306, 309, 520, 593, 636	Bohlmann et al., 1980a
	-	192-194	Machado, 2002.
<i>E. buniifolium</i>	parte aérea	325, 326, 586	Muschietti et al., 2001
	parte aérea	229, 230, 237-240	Carreras et al., 1998
	folhas e talos	352, 353	Muschietti et al., 1994
	parte aérea	202, 213, 221, 351, 379, 425, 509	Caula et al., 1991
<i>E. cannabinum</i>	planta completa	209	Talapatra et al., 2003
	flores	59, 73, 94, 132, 133, 179	Rücker et al., 1997
	folhas	346-351	Stevens et al., 1995
	raízes	561-566, 578	Siebertz et al., 1989
	parte aérea	346, 348, 382, 390-393	Elema et al., 1989
	parte aérea	30, 40, 41, 90, 94, 95, 113, 179, 269, 304, 318, 319, 320, 321, 565, 572, 573	Zdero e Bohlmann, 1987
	parte aérea	597, 598, 600, 603, 604	Hendriks et al., 1987
	-	63, 382	Stefanovic et al., 1986
	folhas	212, 617, 618, 621	Aquino et al., 1985
	folhas e flores	179, 212, 588	Sagareishvili et al., 1981a
	parte aérea	212, 217, 598, 600, 618	Pedersen, 1975
	-	212, 217, 618	Talapatra et al., 1974a
	-	179	Geissman e Atala, 1971

Tabela 1. cont.

Espécies	Parte estudada	Const. químicos	Referências
<i>E. cannabinum</i> var. <i>syriacum</i>	planta completa	217, 598, 600	Pagani, 1990
	folhas, flores e talos	382-385, 212, 641-644	Pagani e Romussi, 1967
<i>E. capillifolium</i> x <i>perfoliatum</i>	parte aérea	382, 391	Wagner et al., 1972a
<i>E. capillifolium</i>	parte aérea	382, 391	Wagner et al., 1972a
<i>E. chinense</i>	planta completa	6-8, 10, 100-108	Yang et al., 2004
	parte aérea	210, 212, 224, 520	Gopalakrishnan et al., 1990
<i>E. chinense</i> var. <i>simplicifolium</i>	parte aérea	206, 207, 213, 214, 588, 617, 635	Yu e Kang, 1983
	planta completa	113, 126-131	Ito et al., 1982
	folhas	182-184	Takahashi et al., 1978a
	-	304	Tahara et al., 1975
	-	77, 138-141	Ito et al., 1979a
<i>E. coelestinum</i>	folhas	189, 191	Takahashi et al., 1979a
	folhas	210-212	Yoshizaki et al., 1974
	-	598, 603, 604	Herz et al., 1981b
<i>E. compositifolium</i>	parte aérea	356, 447	Herz et al., 1980a
	parte aérea	357, 428, 429, 446, 447	Le-Van e Pham, 1979
	-	595, 598, 603, 604	Herz et al., 1981a
	-	520, 584	Bohlmann et al., 1977a

Tabela 1. cont.

Espécies	Parte estudada	Const. químicos	Referências
<i>E. cuneifolium</i>	folhas, flores e talos	64-67	Kupachan et al., 1973a
	parte aérea	336, 382, 389, 391	Wagner et al., 1972a
	-	64-66	Kupachan et al., 1971
	folhas, flores e talos	346, 348	Kupachan et al., 1969a
<i>E. daleoides</i>	-	336, 340, 386-389	Yang et al., 1989
<i>E. deltoideum</i>	parte aérea	359-371	Yang et al., 1990
	-		
	folhas	54, 55, 161, 210-212	Quijano et al., 1980
<i>E. erythropappum</i>	planta completa	317, 322, 408, 454, 588, 615, 617	Talapatra et al., 1985
<i>E. fastigiatum</i>	folhas e flores	256, 257, 337, 338	Torrenegra et al., 1995
<i>E. formosanum</i>	-	59, 110	Lee et al., 1977
	planta completa	62, 68	Mcphail et al., 1974
	parte aérea	68	Lee et al., 1972
<i>E. fortunei</i>	parte aérea	466, 467, 478-488, 505-507	Tori et al., 2001
	-	600-602	Liu et al., 1992
	planta completa	45, 179	Haruna et al., 1986
	-	203, 204, 210-212, 617, 618, 634, 635	Lai e Chen, 1978
	folhas e flores	210-212	Yoshizaki et al., 1974
	folhas e talos	645-647	
	-		
<i>E. glabratum</i>	-	425, 287, 288	Guerrero et al., 1978
	-	514	Romo de Vivar et al., 1971
<i>E. glandulosum</i>	folhas	332-335	Nair et al., 1995

Tabela 1. cont.

Espécies	Parte estudada	Const. químicos	Referências
<i>E. glandulosum</i>	folhas	354	Nair et al., 1993
	-	356-358	Martinez-Vazquez et al., 1993
	flores	375, 376	Nair e Sivakumar, 1990
<i>E. glechonophyllum</i>	parte aérea	510, 557	González et al., 1992
	parte aérea	285, 300, 468, 469, 491, 492, 525-527, 541-543, 551-553, 575-577	González et al., 1989
	talos	202, 203, 206, 208, 468, 499, 500, 508, 617, 625	Delle Monache et al., 1984
	folhas e galhos	202, 203, 206, 207, 527, 528, 617, 618, 621	Becerra et al., 1980
<i>E. glehni</i>	parte aérea	11, 12	Tori et al., 2000
<i>E. glutinosum</i>	folhas e galhos	205, 217, 220, 225, 226	El-Seedi et al., 2002a
	-	227, 228	El-Seedi et al., 2002b
	folhas	385	Martinod e Arteaga, 1980
<i>E. glyptophlebium</i>	parte aérea	346, 379, 381	Espitia de Perez e Salgado de Pinilla, 1990
	folhas	329	Huigera e Espitia de Perez, 1989
<i>E. gracile</i>	folhas	336, 400, 414-417	Torrenegra et al., 1984
<i>E. guayanum</i>	planta completa	382-385, 623	D'Agostinho, et al., 1990a
<i>E. havanense</i>	parte aérea	202, 284, 340, 389, 394-398, 452, 453	Yu et al., 1987
	planta completa	457, 617	Domínguez e De La Fuente, 1973
<i>E. hyssopifolium</i>	-	35, 36, 60, 98, 99, 187, 217, 291, 308, 312	Bohlmann et al., 1977a

Tabela 1. cont.

Espécies	Parte estudada	Const. químicos	Referências
<i>E. hyssopifolium</i>	planta completa	35	Lee et al., 1976
	parte aérea	35-37	Herz e Sharma, 1976b
	parte aérea	336, 384, 389, 391	Wagner et al., 1972a
<i>E. ibaguensis</i>	-	518-519	Sanabria-Galindo et al., 1999
<i>E. inulaefolium</i>	parte aérea	431, 432	Ferraro et al., 1977
	folhas e flores	430	Appel de Matos, 1977
	folhas	215, 216, 622	Sri Mulvani et al., 1996
<i>E. japonicum</i>	folhas	195, 196	Kawazu et al., 1981
	folhas	198, 588	Nakajima e Kawazu, 1980
	folhas	588, 623	Shimada e Sawada, 1957
<i>E. jhanii</i>	-	200	González et al., 1978
	parte aérea	242-246	González et al., 1977
<i>E. kiirunense</i>	folhas	1-5, 69-72, 470	Shen et al., 2005
<i>E. lancifolium</i>	parte aérea	15, 74-76, 593	Herz et al., 1981b
<i>E. leave</i>	parte aérea	336, 382-384, 389, 419	Schmeda et al., a, 1983
<i>E. leptophyllum</i>	-	436-438	Wagner et al., 1972b
<i>E. leucolepis</i>	parte aérea	357, 409, 420-422, 446, 447	Herz e Kulanthaivel, 1982a
<i>E. ligustrinum</i>	parte aérea	21, 39, 42, 96, 181, 182, 311	Tamayo-Castillo et al., 1988
	folhas e talos	221, 300, 309, 310	Rojas et al., 1988
	planta completa	459	Rodríguez et al., 1974
	parte aérea	402, 439	Quijano et al., 1970
	planta completa	161	Romo et al, 1968

Tabela 1. cont.

Espécies	Parte estudada	Const. químicos	Referências
<i>E. lindleyanum</i>	-	212, 336, 617, 619, 635	Yang et al., 2003
	-	25-28	Ito et al, 1979b
	folhas	210-212	Yoshizaki et al., 1974
<i>E. littorale</i>	parte aérea	346, 348	Oliveira et al., 2001
	parte aérea	385	Sato e Moreira, 1985
<i>E. macrocephalum</i>	parte aérea	396, 434, 455, 460	Gonzalez et al., 1973
	parte aérea	317, 588	Gonzalez et al., 1972
<i>E. maculatum</i>	raízes	598, 610	Tsuda e Marion, 1963
<i>E. micranthum</i>	folhas	396, 455	Sagareishvili, 1985
	-	462	Sagareishvili et al., 1981a
	parte aérea	588, 632, 633	Sagareishvili, 1980
<i>E. micropillum</i>	folhas e flores	204, 336, 378, 385, 389	Torrenegra et al., 1985
<i>E. mikanioides</i>	parte aérea	9, 10, 16-19	Herz et al., 1980b
<i>E. mohrii</i>	parte aérea	20, 78, 93, 136, 137	Herz et al., 1979b
	-	35, 36, 60, 99, 291, 292	Bohlmann et al., 1977a
<i>E. morifolia</i>	parte aérea	594-596	Wiedenfeld e Cetto, 1998
<i>E. morifolium</i>	-	172, 173, 176, 177, 186	González et al., 1985a
<i>E. odoratum</i>	parte aérea	327, 328, 425, 448, 617-619	Ding et al., 2001
	folhas e talos	449	Hai et al. 1995
	folhas, flores e raízes	605-607	Biller et al., 1994
	parte aérea	450, 451, 465	Hai et al., 1991
	-	423, 424, 457, 458	Metwally e Ekejiuba, 1981
	parte aérea	444, 459	Arene et al., 1978

Tabela 1. cont.

Espécies	Parte estudada	Const. químicos	Referências
<i>E. odoratum</i>	planta completa	202, 221, 223, 379	Talapatra et al., 1977
	planta completa	202, 221, 379	Talapatra et al., 1974b
	folhas	425, 458	Bose et al., 1974
	folhas	458, 464	Bose et al., 1973
<i>E. pauciflorum</i>	fruto	586, 590-592	Figueiredo, 1975
<i>E. pedale</i>	parte aérea	396, 455, 456	Lopes, 1979
<i>E. perfoliatum</i>	-	149, 150, 293, 294, 308, 639	Bohlmann et al., 1977a
	parte aérea	33, 34, 148, 155	Herz et al., 1977
	folhas e talos	212, 213, 617, 618	Dominguez et al., 1974
<i>E. petiolare</i>	planta completa	231	Calderón, 1983
	-	180	Guerrero et al., 1982
<i>E. pilosum</i>	parte aérea	379, 443, 612, 613	Herz e Ramakrishnan, 1978
<i>E. portoricense</i>	parte aérea	597-599	Wiedenfeld et al., 1995
<i>E. purpureum</i>	rizoma	567	Habtemariam, 1998
<i>E. quadrangularae</i>	folhas	165-168, 174	Okunade e Wiemer, 1985
	parte aérea	176-178, 201	González et al., 1985b
	folhas	165, 166, 170, 171, 174	Hubert et al., 1987
<i>E. recurvans</i>	parte aérea	32, 78, 93	Herz et al., 1978b
	parte aérea	383, 385	Wagner et al., 1972a
<i>E. riparium</i>	raízes	211, 212, 521-525, 618	Bandara et al., 1992
	parte aérea e raízes	532-539, 545-547, 558	Banerjee et al., 1985

Tabela 1. cont.

Espécies	Parte estudada	Const. químicos	Referências
<i>E. riparium</i>	planta completa	207, 210, 211, 618	Patra et al., 1981
	planta completa	210, 212, 618	Talapatra et al., 1978
	planta completa	521, 526	Taylor e Wright, 1971
<i>E. rotundifolium</i>	-	134, 135	Bohlmann et al., 1980b
	-	146, 147, 267, 268 511, 531, 569, 570, 574	Bohlmann et al., 1978b
	-	61, 123, 125, 151, 152, 153, 154, 308	Bohlmann et al., 1977a
	planta completa	123-125, 156-160	Kupchan et al., 1969b
	-	123-125, 156-160	Kupchan et al., 1968
	-	156	Kupchan et al., 1967
<i>E. rufescens</i>	folhas	132, 133, 304, 307, 309	Rücker et al., 1997
	parte aérea	295, 296	Rücker et al., 1996
<i>E. rugosum</i>	raízes	525, 581	Zalkow et al., 1977
	parte aérea	383, 385	Wagner et al., 1972a
	-	582	Christensen, 1965
<i>E. sachalinense</i>	folhas	57, 58, 97	Takahashi et al., 1979b
	-	58, 57, 97	Takahashi et al., 1979c
	planta completa	29-31	Ito et al., 1979c
	folhas	94-96	Takahashi et al., 1978b
	-	233	Hoeneisen et al, 1979
<i>E. saltense</i>	parte aérea	217, 317, 513, 589	Morales et al., 1992
<i>E. saltillensis</i>	folhas e flores	336, 351, 362	Yu et al., 1986

Tabela 1. cont.

Espécies	Parte estudada	Const. químicos	Referências
<i>E. saltillensis</i>	folhas e flores	363, 384, 392, 395, 399-403	Yu et al., 1986
<i>E. salvia</i>	parte aérea	233-236, 241, 300, 347, 379	González et al., 1990
<i>E. scabridum</i>	parte aérea	10, 14, 16, 122-125	Herz e Kulanthaivel, 1982b
<i>E. semialatum</i>	folhas	323, 324, 608, 609, 611	Lang et al., 2001
<i>E. semiserratum</i>	folhas	162-164, 169, 311	Lang et al., 2000
	parte aérea	16, 346, 347, 379, 411	Herz et al., 1981b
	parte aérea	16, 63	Kupchan et al., 1973b
<i>E. serotinum</i>	folhas, flores e talos	347, 411, 442	Kupchan et al., 1969a
	-	440, 441	Kupchan et al., 1969c
	parte aérea	47-50, 175	Bohlmann et al., 1985a
	parte aérea	21-23, 51-53, 54	Bohlmann et al., 1984a
	parte aérea	284, 297-299, 304, 307, 618	Bohlmann et al., 1982a
	parte aérea	21-24	Herz et al., 1979c
	-	571, 636, 637, 639	Bohlmann et al., 1977a
-	340, 382, 383, 435	Wagner et al., 1972c	
<i>E. sesselifolium</i>	parte aérea	595, 600	Locock et al., 1966
<i>E. sesselifolium</i>	-	56, 143, 144, 221, 304	Bohlmann et al., 1979
<i>E. sternbergianum</i>	-	418, 456, 457	González et al., 1984
	parte aérea	218, 219, 300, 579, 617, 618, 621	González et al., 1982
<i>E. stoechadosmum</i>	parte aérea	470, 489, 490, 501	Trang et al., 1993
	rizoma	600	Furuya e Hikichi, 1973

Tabela 1. cont.

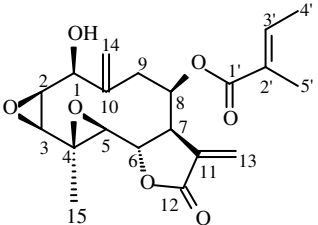
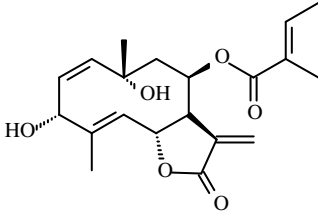
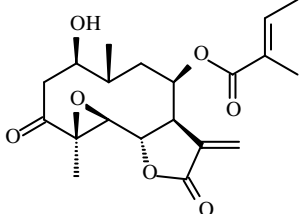
Espécies	Parte estudada	Const. químicos	Referências
<i>E. subhastatum</i>	parte aérea	463	Ferraro et al., 1988
	parte aérea	346, 348, 411, 425	Ferraro et al., 1987
	parte aérea	336, 340, 348, 384, 385, 389, 433, 461	Ferraro e Coussio, 1973
<i>E. tashiroi</i>	planta completa	493	Wu et al., 1985
<i>E. tinifolium</i>	parte aérea	355	D'Agostinho et al., 1991
	parte aérea	316, 626, 627	D'Agostinho et al., 1990b
	parte aérea	372-374	D'Agostinho et al., 1990c
	folhas, flores e talos	252-254, 261, 337, 425-427	Moreno et al., 1980
-	-	477, 498	Delle Monache et al., 1981
<i>E. tomentellum</i>	folhas, flores e talos	79, 80, 109, 111, 112, 314	Fang e Mabry, 1988
	-	-	348, 378, 409-412
<i>E. topingianum</i>	-	545, 546	Ragasa et al., 1998
<i>E. trapezoideum</i>	parte aérea	272-274, 281-283	Shukla et al., 1986
<i>E. tristis</i>	parte aérea	39, 88, 96, 188, 190, 121, 211, 222, 271, 304, 307	Bohlmann et al., 1985b
<i>E. turbinatum</i>	parte aérea	407, 251, 266, 289, 616	Jakupovik et al., 1986a
<i>E. urticaefolium</i>	folhas, flores e frutos	582, 583	Bonner e DeGrawn Jr., 1962
	-	-	503, 582, 583, 585,
<i>E. vacciniaefolium</i>	folhas e flores	260	Torrenegra et al., 1999a
	folhas e flores	255	Torrenegra et al., 1999b

Tabela 1. cont.

Espécies	Parte estudada	Const. químicos	Referências
<i>E. viscosum</i>	folhas e flores	377, 378, 614	Torrenegra et al., 1990
<i>E. villosum</i>	folhas	247	Manchand et al., 1979
<i>E. virbunoides</i>	parte aérea	134, 207, 211, 212, 232, 469, 515-517	Dominguez et al, 1988

- Parte da planta não especificada

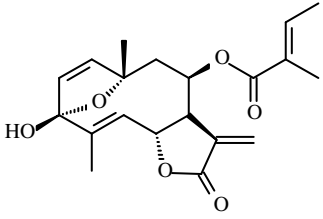
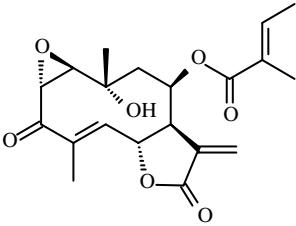
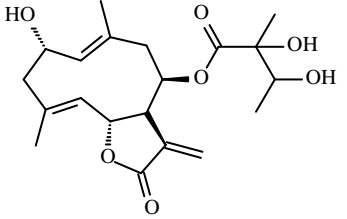
Constituintes químicos isolados de *Eupatorium***Tabela 2.** Lactonas sesquiterpênicas - Dados de RMN ^1H e ^{13}C .

Esqueleto germacrano do tipo melampolido	
 <p>Eupaquirusina A (1)</p> <p>8β-Tigloiloxi-1β-hidroxi-2β,3-epoxi-4β,5-epoxi-6βH, 7αH-germacra-10(14),11(13)-dien-6,12-olido</p>	<p>RMN ^1H (CDCl_3, 300 MHz): 4,35 (d, 5,4, H-1), 2,97 (d, 5,4, H-2), 3,35 (s, H-3), 2,35 (d, 9,0, H-5), 4,80 (dd, 9,0, 8,5, H-6), 3,15 (dd, 8,5, 3,3, H-7), 5,45[#] (H-8), 2,90 (t, 7,5, H-9), 6,28 (d, 3,3, H-13a), 5,48 (d, 3,3, H-13b), 5,06 (s, 2H-14), 1,67 (s, 3H-15), 6,73 (q, 6,3, H-3'), 1,75 (d, 6,3, 3H-4'), 1,77 (s, 3H-5').</p> <p>RMN ^{13}C (CDCl_3, 75 MHz): 76,3 (C-1), 49,8 (C-2), 65,2 (C-3), 66,3 (C-4), 51,7 (C-5), 77,0 (C-6), 48,5 (C-7), 68,3 (C-8), 37,9 (C-9), 140,8 (C-10), 134,0 (C-11), 169,4 (C-12), 122,6 (C-13), 120,4 (C-14), 18,5 (C-15), 167,3 (C-1'), 128,1 (C-2'), 138,4 (C-3'), 14,5 (C-4'), 12,1 (C-5') (Shen et al., 2005).</p>
 <p>Eupaquirusina B (2)</p> <p>8β-Tigloiloxi-3α,10α-hidroxi-6βH,7αH-germacra- 1Z,4Z,11(13)-trien-6,12-olido</p>	<p>RMN ^1H (CDCl_3, 300 MHz): 5,82 (d, 5,5, H-1), 6,32 (dd, 5,5, 1,5, H-2), 5,10 (t, 3,3, H-3), 5,67[#] (H-5), 5,96 (dd, 11,0, 8,5, H-6), 3,42 (m, H-7), 5,11 (t, 3,3, H-8), 2,37 (m, H-9), 6,30 (d, 2,0, H-13a), 5,70 (d, 2,0, H-13b), 1,40 (s, 3H-14), 1,94 (sl, 3H-15), 6,80 (q, 6,5, H-3'), 1,78 (d, 6,5, 3H-4'), 1,80 (s, 3H-5').</p> <p>RMN ^{13}C (CDCl_3, 75 MHz): 127,5 (C-1), 139,6 (C-2), 77,0 (C-3), 139,5 (C-4), 131,1 (C-5), 74,7 (C-6), 47,9 (C-7), 77,0 (C-8), 43,6 (C-9), 87,1 (C-10), 139,4 (C-11), 169,0 (C-12), 124,2 (C-13), 31,6 (C-14), 20,6 (C-15), 166,6 (C-1'), 128,1 (C-2'), 138,9 (C-3'), 14,6 (C-4'), 12,0 (C-5') (Shen et al., 2005).</p>
 <p>Eupaquirusina C (3)</p> <p>8β-Tigloiloxi-1β-hidroxi-3-oxo-4β,5-epoxi-6βH,7αH- germacra-11(13)-en-6,12-olido</p>	<p>RMN ^1H (CDCl_3, 300 MHz): 3,70 (d, 5,3, H-1), 2,73 (d, 5,4, H-2a), 2,62 (d, 5,3, H-2b), 1,65 (d, 10,2, H-5), 4,8 (t, 10,2, H-6), 2,85 (dd, 10,2, 2,8, H-7), 5,78 (d, 2,4, H-8), 2,47 (dd, 14,0, 3,0, H-9a), 1,58 (m, H-9b), 2,61 (m, H-10), 6,16 (d, 2,8, H-13a), 5,46 (d, 2,8, H-13b), 1,30 (d, 6,6, 3H-14), 1,27 (s, 3H-15), 6,84 (q, 6,2, H-3'), 1,80 (d, 6,2, 3H-4'), 1,82 (s, 3H-5').</p> <p>RMN ^{13}C (CDCl_3, 75 MHz): 76,6 (C-1), 46,2 (C-2), 208,0 (C-3), 41,9 (C-4), 50,7 (C-5), 78,4 (C-6), 53,0 (C-7), 65,8 (C-8), 40,9 (C-9), 44,3 (C-10), 133,7 (C-11), 169,5 (C-12), 120,2 (C-13), 13,9 (C-14), 13,8 (C-15), 167,2 (C-1'), 128,0 (C-2'), 138,9 (C-3'), 14,6 (C-4'), 12,2 (C-5') (Shen et al., 2005).</p>

[#]Sinais parcialmente obscurecidos

Tabela 2. cont.

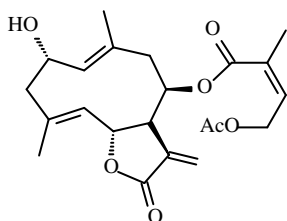
Esqueleto germacrano do tipo melampolido

 <p>Eupaquirusina D (4)</p> <p>8β-Tigloiloxi-3β-hidroxi-3α,10α-epoxi-6βH,7αH-germacra-4Z,11(13)-dien-6,12-olido</p>	<p>RMN ^1H (CDCl_3, 300 MHz): 2,30 (m, 2H-1), 2,29[#] (H-2), 1,94 (sl, H-2), 5,60 (d, 6,1, H-5), 5,55 (dl, 6,1, H-6), 3,14 (dl, 2,0, H-7), 5,47 (m, H-8), 2,11 (dd, 14,0 e 6,6, H-9a), 1,95 (m, H-9b), 6,25 (d, 1,5, H-13a), 5,71 (d, 1,5, H-13b), 1,51 (s, 3H-14), 1,85 (sl, 3H-15), 6,70 (q, 6,8, H-3'), 1,75 (d, 6,8, 3H-4'), 1,50 (s, 3H-5').</p> <p>RMN ^{13}C (CDCl_3, 75 MHz): 38,1 (C-1), 37,5 (C-2), 106,6 (C-3), 141,5 (C-4), 128,2 (C-5), 72,4 (C-6), 49,9 (C-7), 75,8 (C-8), 40,9 (C-9), 83,4 (C-10), 136,7 (C-11), 170,0 (C-12), 122,9 (C-13), 28,4 (C-14), 22,5 (C-15), 167,0 (C-1'), 128,0 (C-2'), 138,4 (C-3'), 14,5 (C-4'), 12,0 (C-5') (Shen et al., 2005).</p>
 <p>Eupaquirusina E (5)</p>	<p>RMN ^1H (CDCl_3, 300 MHz): 3,24 (d, 2,1, H-1), 3,70 (d, 2,1, H-2), 6,38 (d, 5,6, H-5), 5,66 (d, 5,6, H-6), 3,30 (m, H-7), 5,42 (m, H-8), 2,01 (dd, 13,0, 3,9, H-9a), 1,80 (m, H-9b), 6,35 (d, 1,5, H-13a), 5,86 (d, 1,5, H-13b), 1,26 (s, 3H-14), 1,95 (sl, 3H-15), 6,83 (q, 6,4, H-3'), 1,78 (d, 6,4, 3H-4'), 1,62 (s, 3H-5').</p> <p>RMN ^{13}C (CDCl_3, 75 MHz): 58,2 (C-1), 65,7 (C-2), 193,7 (C-3), 137,2 (C-4), 141,5 (C-5), 75,3 (C-6), 49,9 (C-7), 73,5 (C-8), 42,4 (C-9), 70,1 (C-10), 135,5 (C-11), 169,0 (C-12), 125,1 (C-13), 26,0 (C-14), 20,3 (C-15), 167,1 (C-1'), 127,7 (C-2'), 139,7 (C-3'), 14,6 (C-4'), 11,9 (C-5') (Shen et al., 2005).</p>
 <p>Eupachinilido H (6)</p> <p>8β-(2',3'-Di-hidroxi-2'-metilbutanoxi)-2α-hidroxi-6βH,7αH-germacra-1(10)-E,4E,11(13)-trieno-6,12-olido</p>	<p>RMN ^1H (CDCl_3): 4,97 (d, 10,1, H-1), 4,76 (dd, 9,7, 5,8 H-2), 2,74 (dd, 11,1, 5,8, H-3a), 2,13 (t, 10,5, H-3b), 5,08 (d, 9,9, H-5), 5,05 (t, 8,6, H-6), 2,99 (m, H-7), 5,81 (sl, H-8), 2,87 (dd, 14,7, 5,0 H-9a), 2,42 (dd, 14,7, 2,5, H-9b), 6,36 (d, 3,5, H-13a), 5,64 (d, 2,9 H-13b), 1,55 (s, 3H-14), 1,80 (d, 1,1, 3H-15), 4,11 (q, 6,8, H-3'), 1,50 (d, 6,8, 3H-4'), 1,39 (s, 3H-5').</p> <p>RMN ^{13}C (CDCl_3): 134,6 (C-1), 69,4 (C-2), 48,6 (C-3), 142,6 (C-4), 129,7 (C-5), 74,8 (C-6), 52,9 (C-7), 74,2 (C-8), 44,2 (C-9), 134,3 (C-10), 135,3 (C-11), 169,2 (C-12), 122,4 (C-13), 20,5 (C-14), 18,8 (C-15), 173,6 (C-1'), 77,3 (C-2'), 62,1 (C-3'), 18,0 (C-4'), 22,7 (C-5') (Yang et al., 2004).</p>

[#]Sinal parcialmente obscurecido

Tabela 2. cont.

Esqueleto germacrano do tipo melampolido

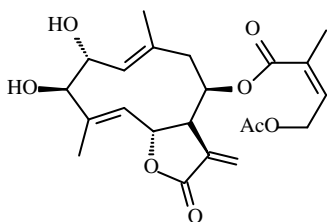


Eupachinilido I (7)

8β-(4'-Acetoxiangeliloxi)-2α-hidroxi-6βH,7αH-germacra-1(10)-E,4E,11(13)-trieno-6,12-olido

RMN ¹H (CDCl₃): 5,03 (d, 9,9, H-1), 4,71 (ddd, 9,9, 9,9, 5,9, H-2), 2,70 (dd, 10,0, 5,8, H-3a), 2,11 (t, 10,3, H-3b), 4,98 (d, 10,2, H-5), 5,06 (dd, 10,0, 8,7, H-6), 2,97 (m, H-7), 5,76 (dl, 4,0, H-8), 2,82 (dd, 14,4, 5,1 H-9a), 2,34 (dd, 14,5, 2,3, H-9b), 6,28 (d, 3,5, H-13a), 5,58 (d, 3,1 H-13b), 1,50 (s, 3H-14), 1,87 (dd, 3,3, 1,6, 3H-15), 6,05 (tl, 5,2, H-3'), 4,98 (m, 2H-4'), 1,75 (d, 1,5, 3H-5'), 2,05 (s, COCH₃).

RMN ¹³C (CDCl₃): 134,1 (C-1), 69,1 (C-2), 48,6 (C-3), 142,7 (C-4), 129,2 (C-5), 75,4 (C-6), 52,9 (C-7), 71,7 (C-8), 43,7 (C-9), 134,6 (C-10), 136,2 (C-11), 169,3 (C-12), 121,3 (C-13), 19,6 (C-14), 18,6 (C-15), 165,3 (C-1'), 127,3 (C-2'), 140,9 (C-3'), 62,8 (C-4'), 19,7 (C-5'), 170,7 (COCH₃), 20,8 (COCH₃) (Yang et al., 2004).

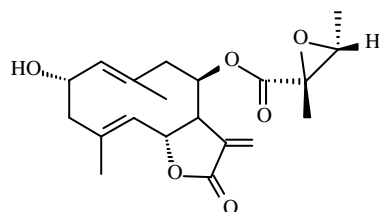


Eupachinilido J (8)

8β-(4'-Acetoxiangeliloxi)-2α,3β-di-hidroxi-6βH,7αH-germacra-1(10)-E,4E,11(13)-trieno-6,12-olido

RMN ¹H (CDCl₃): 5,09 (dl, 9,9, H-1), 4,42 (dd, 9,9, 7,6 H-2), 4,10 (d, 7,6, H-3), 5,04 (dl, 10,1, H-5), 5,12 (dd, 10,1, 8,5, H-6), 2,96 (m, H-7), 5,77 (dl, 3,3, H-8), 2,82 (dd, 14,5, 4,9, H-9), 2,34 (dd, 14,5, 2,5, H-9), 6,32 (d, 3,6, H-13a), 5,62 (d, 3,0, H-13b), 1,54 (s, 3H-14), 1,89 (m, 3H-15), 6,08 (tl, 5,2, H-3'), 5,02 (m, H-4'a), 4,94 (m, H-4'b), 1,80 (d, 1,1, 3H-5'), 2,07 (s, COCH₃).

RMN ¹³C (CDCl₃): 126,2 (C-1), 74,6 (C-2), 83,5 (C-3), 143,7 (C-4), 131,6 (C-5), 74,9 (C-6), 52,6 (C-7), 71,6 (C-8), 43,9 (C-9), 136,3 (C-10), 135,9 (C-11), 170,8 (C-12), 121,9 (C-13), 13,5 (C-14), 19,7 (C-15), 165,3 (C-1'), 127,3 (C-2'), 141,0 (C-3'), 62,9 (C-4'), 20,1 (C-5'), 169,4 (COCH₃), 20,8 (COCH₃) (Yang et al., 2004).



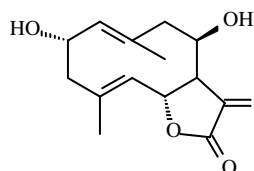
Morifolina B (9)

RMN ¹H (CDCl₃, 270 MHz): 5,00 (dl, H-1), 4,77 (dt, H-2), 2,76 (dd, H-3a), 2,08 (t, H-3b), 4,98 (dl, H-5), 5,03 (dd, H-6), 2,90 (m, H-7), 5,87 (ddl, H-8), 2,81 (dd, H-9a), 2,30 (dd, H-9b), 6,32 (d, H-13a), 5,57 (d, H-13b), 1,61 (sl, 3H-14), 1,82 (d, 3H-15), 3,00 (q, 5,00, H-3'), 1,23 (d, 5,0, 3H-4'), 1,52 (3H-5').

RMN ¹³C (CDCl₃, 67,09 MHz): 134,5 (C-1), 69,3 (C-2), 48,7 (C-3), 143,0 (C-4), 129,3 (C-5), 75,2 (C-6), 52,8 (C-7), 72,8 (C-8), 44,2 (C-9), 134,2 (C-10), 136,3 (C-11), 169,3 (C-12), 121,4 (C-13), 20,3 (C-14), 18,8^a (C-15), 168,5 (C-1'), 59,4 (C-2'), 60,1 (C-3'), 13,7 (C-4'), 19,2^a (C-5') (Yang et al., 2004; Herz et al., 1980b).

Tabela 2. cont.

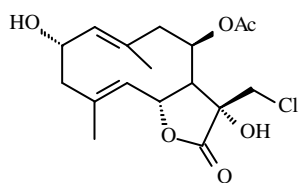
Esqueleto germacrano do tipo melampolido



(10)

RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 4,95 (dl, 10,5, 1,5, H-1), 4,77 (dt, 6,0, 10,0, H-2), 2,71 (dd, 6,0, 10,5, H-3a), 2,08 (t, 10,5, H-3b), 4,92 (dl, 10,5, 2,0, H-5), 5,19 (dd, 10,5, 8,0, H-6), 2,81 (m, 8,0, 1,5, 3,2, 3,0, H-7), 4,62 (ddl, 1,5, 5,5, 2,5, H-8), 2,71 (dd, 14,0, 5,5, H-9a), 2,29 (d, 14,0, 2,5, H-9b), 6,38 (d, 3,2, H-13a), 5,57 (d, 3,0, H-13b), 1,69 (s, 2,0, 3H-14), 1,77 (d, 2,0, 3H-15).

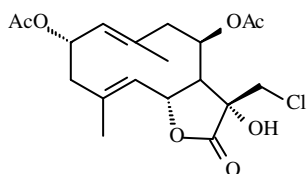
RMN ^{13}C ($\text{Me}_2\text{SO}-d_6$, 67,09 MHz): 132,9 (C-1), 67,8 (C-2), 48,7 (C-3), 141,5 (C-4), 129,3 (C-5), 74,7 (C-6), 53,1 (C-7), 70,4 (C-8), 47,1 (C-9), 134,8 (C-10), 138,8 (C-11), 169,8 (C-12), 119,9 (C-13), 20,3 (C-14), 18,2 (C-15) (Herz et al., 1980b; Herz e Kulanthaivel, 1982; Yang et al., 2004).



Eupaglenina E (11)

RMN ^1H (CDCl_3 , 600 MHz): 5,02 (dl, 11,0, H-1), 4,80 (dt, 11,0, 6,0, H-2), 2,73 (dd, 11,0, 6,0, H-3a), 2,13 (t, 11,0, H-3b), 4,92 (dl, 10,0, H-5), 5,33 (t, 10,0, H-6), 2,58 (d, 10,0, H-7), 5,58 (dd, 6,0, 1,0, H-8), 2,73 (dd, 11,0, 6,0, H-9a), 2,21 (dd, 11,0, 1,0, H-9b), 3,65 (d, 11,0, H-13a), 3,54 (d, 11,0, H-13b), 1,59 (d, 1,0, 3H-14), 1,75 (d, 1,4, 3H-15), 2,14 (s, COCH_3).

RMN ^{13}C (CDCl_3): 134,5 (C-1), 68,8 (C-2), 48,4 (C-3), 141,3 (C-4), 129,5 (C-5), 74,5 (C-6), 58,5 (C-7), 69,8 (C-8), 44,3 (C-9), 133,8 (C-10), 77,0 (C-11), 174,7 (C-12), 44,0 (C-13), 20,0 (C-14), 18,1 (C-15), 21,3 (COCH_3), 169,4 (COCH_3) (Tori et al., 2000).



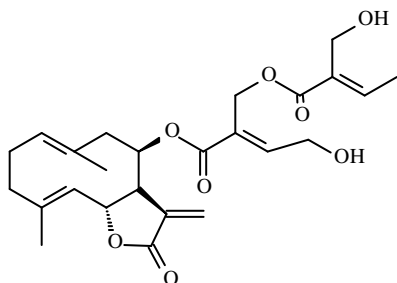
Eupaglenina F (12)

RMN ^1H (CDCl_3 , 600 MHz): 5,00 (dl, 10,0, H-1), 5,69 (dt, 10,0, 6,0, H-2), 2,73 (dd, 11,6, H-3a), 2,22 (t, 11,0, H-3b), 4,96 (dl, 10,0, H-5), 5,34 (t, 10,0, H-6), 2,58 (d, 10,0, H-7), 5,58 (dl, 6,0, H-8), 2,85 (dd, 11,0, 6,0, H-9a), 2,21 (dl, 11,0, H-9b), 3,65 (d, 11,5, H-13a), 3,55 (d, 11,5, H-13b), 1,68 (d, 1,0, 3H-14), 1,78 (d, 1,0, 3H-15), 2,06 (s, 2- COCH_3) 2,14 (s, 8- COCH_3).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 150 MHz): 130,4 (C-1), 70,7 (C-2), 44,7 (C-3), 140,1 (C-4), 130,1 (C-5), 74,4 (C-6), 58,5 (C-7), 69,5 (C-8), 44,2 (C-9), 135,7 (C-10), 77,0 (C-11), 174,7 (C-12), 43,9 (C-13), 19,9 (C-14), 17,9 (C-15), 21,2 (2- COCH_3), 170,6 (2- COCH_3), 21,2 (8- COCH_3), 169,4 (8- COCH_3) (Tori et al., 2000).

Tabela 2. cont.

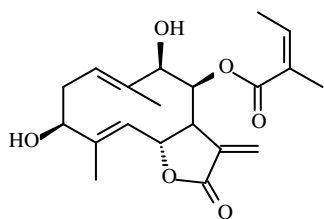
Esqueleto germacrano do tipo melampolido



2''Z-4'-Hidroxiacilindrolido (13)

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 4,89 (dl, 10,0, 4,0, H-1), 2,35 (m, 10,0, H-2a), 2,35 (m, 4,0, H-2b), 2,22 (m, H-3a), 2,08 (ddd, H-3b), 4,76 (dl, 10,0, 1,5, H-5), 5,14 (dd, 10,0, 9,0 H-6), 2,95 (dddl, 9,0, 3,5, 3,0, ~1,0, H-7), 5,84 (dl, 4,0, ~1,0, H-8), 2,84 (ddl, 15,0, 4,0, H-9a), 2,36 (dl, 15,0, H-9b), 6,24 (d, 3,5, H-13a), 5,59 (d, 3,0, H-13b), 1,44 (sl, 3H-14), 1,76 (sl, 3H-15), 7,06 (ql, 6,0, H-3'), 4,43 (dd, 16,0, 6,0 2H-4'), 4,96 (sl, H-5'a), 4,49 (dd, H-5'b), 6,37 (ql, 7,0, H-3''), 2,00 (d, 7,0, H-4''), 4,13 (sl, H-5''), 2,01 (s, COCH_3).

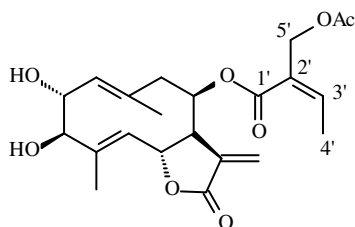
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 67,9 MHz): 127,2 (C-1), 26,2 (C-2), 39,4 (C-3), 142,6 (C-4), 130,9 (C-5), 75,7 (C-6), 52,7 (C-7), 72,5 (C-8), 43,9 (C-9), 133,9 (C-10), 136,5 (C-11), 169,7 (C-12), 121,2 (C-13), 19,0 (C-14), 17,4 (C-15), 164,9 (C-1'), 127,0 (C-2'), 147,7 (C-3'), 64,5 (C-4'), 57,5 (C-5'), 166,5 (C-1''), 131,1 (C-2''), 142,0 (C-3''), 15,6 (C-4''), 59,3 (C-5'') (Tamayo-Castillo et al., 1988; Bohlmann et al., 1985c).



(14)

RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 5,08 (ddl, 12,0, 4,0 H-1), 2,49 (ddd, 12,0, 6,0, 4,0, H-2a), 2,36 (ddd, 12,0, 12,0, 10,0, H-2b), 4,74 (dl, 10,0, H-3), 4,30 (dd, 10,6, H-5), 5,15 (dd, 8,0, 10,0, H-6), 2,97 (m, 8,0, 3,5, 3,0, H-7), 5,99 (dl, 2,0, H-8), 4,27 (d, 2,0, H-9), 6,36 (d, 3,5, H-13a), 5,77 (d, 3,0, H-13b), 1,58 (s, 6,0, 3H-14), 1,79 (d, 1,5, 3H-15), 6,12 (ql, H-3'), 1,98 (dl, 3H-4'), 1,89 (dl, 3H-5').

RMN ^{13}C (DMSO-d_6 , 67,9 MHz): 122,9 (C-1), 34,5 (C-2), 74,8 (C-3), 143,6 (C-4), 127,8 (C-5), 75,0 (C-6), 49,2 (C-7), 78,5 (C-8), 76,5 (C-9), 137,0 (C-10), 136,3 (C-11), 168,7 (C-12), 121,4 (C-13), 13,1 (C-14), 11,8 (C-15), 165,9 (C-1'), 127,2 (C-2'), 137,2 (C-3'), 20,1 (C-4'), 15,3 (C-5') (Herz e Kulanthaivel, 1982).

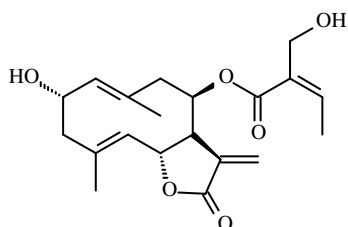
3 β -Hidroxi-8-aciloxi-*trans*-1(10)-4,5-germacradieno-*trans*-6,12-olido (15)

RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 5,10 (dl, 9,5, H-1), 4,45 (dd, 9,5, 8,0, H-2a), 4,12 (d, 8,0, H-3), 5,04 (dl, 10,0, H-5), 5,13 (dd, 10,9, H-6), 2,96 (m, H-7), 5,86 (ddl, 5, 2, <1, H-8), 2,87 (dd, 15,0, 5,0, H-9a), 2,39 (dd, 15,0, 2,0, H-9b), 6,34 (d, 3,5, H-13a), 5,64 (d, 3,0, H-13b), 1,60 (s, 3H-14), 1,87 (s, 3H-15), 6,56 (ql, 7,0, H-3'), 2,15 (d, 3H-4') 4,69 (s, 2H-5'), 2,01 (s, COCH_3).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 67,9 MHz): 126,2 (C-1), 74,8 (C-2), 83,6 (C-3), 144,2 (C-4), 132,2 (C-5), 75,0 (C-6), 52,6 (C-7), 71,8 (C-8), 44,1 (C-9), 136,6 (C-10), 135,7 (C-11), 170,5 (C-12), 121,6 (C-13), 13,5 (C-14), 15,9 (C-15), 164,4 (C-1'), 127,1 (C-2'), 146,9 (C-3'), 19,9 (C-4'), 65,4 (C-5'), 169,6 (COCH_3), 20,7 (8- COCH_3) (Herz et al., 1981b).

Tabela 2. cont.

Esqueleto germacrano do tipo melampolido

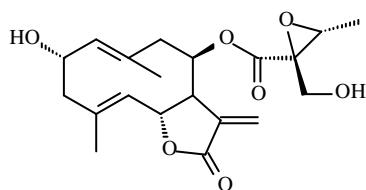


Diacetilleupaserrina (16)

2-Hidroxi-8-(aciloxi)-*trans,trans*-1-(10),4-germacranolido

RMN ^1H (CDCl_3 , 100 MHz): 5,05 (dl, 10,0, H-1), 4,84 (dt, 10,0, 10,0, 6,0, H-2), 5,12 (dl, 10,0, H-5), 5,20 (dd, 10,0, 7,0, H-6), 2,95 (m, 7,0, 3,5, ~2,0, H-7), 5,88 (m, 6,0, ~2,0, 3,0, H-8), 2,76 (dd, 13,0, 6,0, H-9a), 2,38 (dd, 13,0, 3,0, H-9b), 6,33 (d, 3,5, H-13a), 5,65 (d, 3,5, H-13b), 1,86 (sl, 3H-14), 1,53 (sl, 3H-15), 6,42 (ql, 8,0, H-3'), 2,02 (dl, 8,00, 3H-4'), 4,39 (dl, 13,0, H-5'a), 4,22 (dl, 13,0, H-5'b) (Ohno e Mabry, 1979).

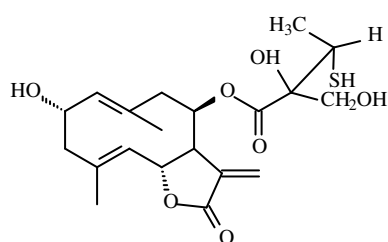
RMN ^{13}C ($\text{Me}_2\text{SO}-d_6$, 67,09 MHz): 135,0 (C-1), 67,8 (C-2), 48,7 (C-3), 142,3 (C-4), 128,7 (C-5), 75,5 (C-6), 51,9 (C-7), 71,5 (C-8), 43,2 (C-9), 132,7 (C-10), 137,2 (C-11), 169,0 (C-12), 120,3 (C-13), 19,4 (C-14), 18,3 (C-15), 165,2 (C-1'), 132,3 (C-2'), 137,6 (C-3'), 15,1 (C-4'), 61,9 (C-5') (Herz e Kulanthaivel, 1982; Herz et al., 1981b; Herz et al., 1980b; Kupchan et al., 1973b;).



(17)

RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 5,04 (dl, H-1), 4,74 (dt, H-2), 2,73 (dd, H-3a), 2,12 (t, H-3b), 4,96 (dl, H-5), 5,08 (dd, H-6), 3,01 (m, H-7), 5,91 (ddl, H-8), 2,79 (dd, H-9a), 2,42 (dd, H-9b), 6,31 (d, H-13a), 5,60 (d, H-13b), 1,61 (s, 3H-14), 1,82 (s, 3H-15), 3,26 (q, 5,5, H-3'), 1,22 (d, 5,5, 3H-4'), 4,12 (d, 13,0, H-5'a), 3,82 (d, 13,0, H-5'b).

RMN ^{13}C ($\text{Me}_2\text{SO}-d_6$, 67,09 MHz): 134,7 (C-1), 67,8 (C-2), 48,6 (C-3), 142,2 (C-4), 128,8 (C-5), 75,0 (C-6), 51,6 (C-7), 72,9 (C-8), 43,5 (C-9), 132,8 (C-10), 136,6 (C-11), 168,8 (C-12), 120,9 (C-13), 19,5 (C-14), 18,3 (C-15), 167,2 (C-1'), 64,1 (C-2'), 54,9 (C-3'), 13,5 (C-4'), 61,9 (C-5') (Herz et al., 1980b).



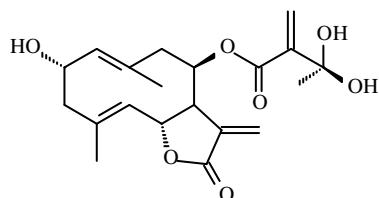
(18)

RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 5,03 (dl, H-1), 4,75 (dt, H-2), 2,76 (dd, H-3a), 2,12 (t, H-3b), 4,95 (dl, H-5), 5,12 (dd, H-6), 3,00 (m, H-7), 5,92 (ddl, H-8), 2,82 (dd, H-9a), 2,42 (dd, H-9b), 6,36 (d, H-13a), 5,67 (d, H-13b), 1,65 (s, 3H-14), 1,81 (s, 3H-15), 4,10 (q, 7,0, H-3'), 1,45 (d, 7,0, 3H-4'), 3,77 (d, 12,0, H-5'a), 3,68 (d, 12,0, H-5'b).

RMN ^{13}C ($\text{Me}_2\text{SO}-d_6$, 67,09 MHz): 134,5 (C-1), 68,1 (C-2), 48,7 (C-3), 142,2 (C-4), 128,3 (C-5), 75,0 (C-6), 51,7 (C-7), 73,2 (C-8), 42,7 (C-9), 133,4 (C-10), 136,2 (C-11), 169,2 (C-12), 121,3 (C-13), 19,5 (C-14), 18,6 (C-15), 171,3 (C-1'), 81,3 (C-2'), 59,5 (C-3'), 19,9 (C-4'), 65,3 (C-5') (Herz et al., 1980b).

Tabela 2. cont.

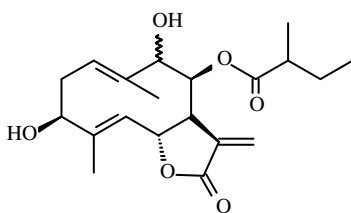
Esqueleto germacrano do tipo melampolido



(19)

RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 5,03 (dl, H-1), 4,74 (dt, H-2), 2,73 (dd, H-3a), 2,11 (t, H-3b), 4,99 (dl, H-5), 5,10 (dd, H-6), 2,98 (m, H-7), 5,82 (ddl, H-8), 2,83 (dd, H-9a), 2,37 (dd, H-9b), 6,30 (d, H-13a), 5,60 (d, H-13b), 1,52 (s, 3H-14), 1,80 (d, 3H-15), 4,61 (q, 7,0, H-3'), 1,35 (d, 7,0, 3H-4'), 6,05 (s, 1,0, H-5'a), 5,89 (s, 1,0, H-5'b).

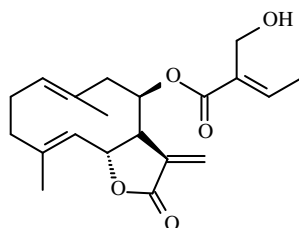
RMN ^{13}C ($\text{Me}_2\text{SO}-d_6$, 67,09 MHz): 133,3 (C-1), 67,9 (C-2), 48,9 (C-3), 142,3 (C-4), 128,8 (C-5), 75,4 (C-6), 52,0 (C-7), 72,1 (C-8), 43,2 (C-9), 132,5 (C-10), 137,3 (C-11), 169,1 (C-12), 120,2 (C-13), 19,7 (C-14), 18,4 (C-15), 165,0 (C-1'), 145,3 (C-2'), 64,5 (C-3'), 23,3 (C-4'), 123,3 (C-5') (Herz et al. 1980b).



(20)

RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 5,12 (m, H-1), 2,50 (m, 13,0, H-2a), 2,40 (m, H-2b), 4,34 (dd, 10,0 6,0, H-3), 4,72 (dl, 9,5, 1,5, H-5), 5,12 (dd, 9,5, 8,5, H-6), 2,96 (m, H-7), 5,90 (dl, 2,8, ~ 1, H-8), 4,28 (d, 2,8, H-9), 6,36 (d, 3,0, H-13a), 5,73 (d, 3,0, H-13b), 1,59 (sl, 3H-14), 1,82 (d, 1,5, 3H-15). 2,4 (m, H-2'), 1,46 (m, H-3'a), 1,6 (m, H-3'b), 0,89 (t, 7,0, 3H-4'), 1,10 (d, 7,0, 3H-5').

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 67,9 MHz): 123,6 (C-1), 34,6 (C-2), 74,9 (C-3), 144,0 (C-4), 129,4 (C-5), 74,9 (C-6), 50,5 (C-7), 80,6 (C-8), 77,7 (C-9), 137,3 (C-10), 135,6 (C-11), 169,5 (C-12), 122,4 (C-13), 12,2 (C-14), 13,6 (C-15), 176,9 (C-1'), 41,5 (C-2'), 26,6 (C-3'), 11,6 (C-4'), 17,1 (C-5') (Herz et al., 1979b).



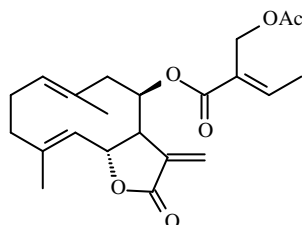
(21)

RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 4,88 (ddl, 10,0, 4,0, e 1,5, H-1), 2,3 (m, H-2a), 2,25 (m, H-2b), 2,1 (m, H-3a), 2,0 (m, H-3b), 4,79 (dl, 10,0 e 1,0, H-5), 5,16 (dd, 10,0 e 9,0, H-6), 2,94 (m, H-7), 5,81 (ddl, 5,5, 2,0 e 1,0, H-8), 2,87 (dd, 15,0 e 5,5, H-9a), 2,37 (dd, 15,0 e 2,0, H-9b), 6,28 (d, 3,5, H-13a), 5,59 (d, 3,0, H-13b), 1,46 (sl, 1,5, 3H-14), 1,76 (sl, 1,0, 3H-15), 6,86 (ql, 7,0, H-3'), 1,93 (d, 7,0, 3H-4'), 4,34 (s, 2H-5').

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 67,9 MHz): 127,3 (C-1), 26,2 (C-2), 39,4 (C-3), 142,2 (C-4), 130,6 (C-5), 75,7 (C-6), 52,7 (C-7), 72,0 (C-8), 42,9 (C-9), 134,1 (C-10), 136,7 (C-11), 169,6 (C-12), 121,0 (C-13), 19,0 (C-14), 17,4 (C-15), 166,1 (C-1'), 131,9 (C-2'), 141,5 (C-3'), 14,4 (C-4'), 56,5 (C-5') (Herz et al., 1979c; Bohlmann et al., 1984a; Tamayo-Castillo et al., 1988).

Tabela 2. cont.

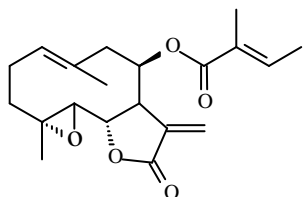
Esqueleto germacrano do tipo melampolido



(22)

RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 4,90 (dd, sl, 10,0, 4,0, 1,5, H-1), 2,3 (m, H-2a), 2,25 (m, H-2b), 2,1 (m, H-3a), 1,98 (m, H-3b), 4,79 (d, sl, 10,0, 1,0, H-5), 5,15 (dd, 10,0, 9,0, H-6), 2,94 (m, H-7), 5,82 (dd, sl, 5,5, 2,0, 1,0, H-8), 2,87 (dd, 15,0, 5,5, H-9a), 2,35 (dd, 15,0, 2,0, H-9b), 6,29 (d, 3,5, H-13a), 5,59 (d, 3,0, H-13b), 1,47 (s, 1,5, 3H-14), 1,77 (s, 1,0, 3H-15), 7,12 (ql, 7,0, H-3'), 1,97 (d, 7,0, 3H-4'), 4,82 (s, 2H-5'), 1,99 (COCH₃).

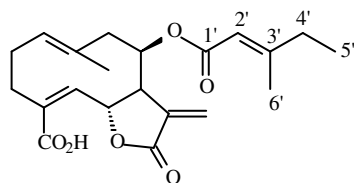
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 67,9 MHz): 127,3 (C-1), 26,2 (C-2), 39,4 (C-3), 142,5 (C-4), 130,7 (C-5), 75,6 (C-6), 52,8 (C-7), 72,2 (C-8), 44,0 (C-9), 134,2 (C-10), 136,7 (C-11), 169,3 (C-12), 121,0 (C-13), 18,9 (C-14), 17,5 (C-15), 165,2 (C-1'), 127,5 (C-2'), 145,9 (C-3'), 14,7 (C-4'), 57,3 (C-5'), 170,6 (COCH₃), 20,7 (COCH₃) (Herz et al., 1979c; Bohlmann et al., 1984a).



(23)

RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 5,31 (ddl, 11,0, 2,0, H-1), 2,4 (m, H-2a), 2,2 (m, H-2b), 2,17 (m, H-3a), 1,38 (m, H-3b), 2,86 (d, 9,5, H-5), 4,44 (dd, 9,5, 9,0, H-6), 3,16 (m, H-7), 5,73 (dd, sl, 5,5, 1,5, 1,0, H-8), 2,80 (dd, 15,0, 5,0, H-9a), 2,36 (dd, 15,0, 1,5, H-9b), 6,36 (d, 3,2, H-13a), 5,73 (d, 3,0, H-13b), 1,73 (s, 1,0, 3H-14), 1,39 (3H-15), 6,78 (H-3'), 1,79 (3H-4'), 1,79 (3H-5').

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 67,9 MHz): 128,8 (C-1), 24,3 (C-2), 35,9 (C-3), 61,9 (C-4), 66,6 (C-5), 75,7 (C-6), 49,7 (C-7), 74,0 (C-8), 44,0 (C-9), 131,7 (C-10), 136,3 (C-11), 168,6 (C-12), 122,6 (C-13), 19,6 (C-14), 17,2 (C-15), 166,4 (C-1'), 127,9 (C-2'), 138,7 (C-3'), 14,5 (C-4'), 12,2 (C-5') (Herz et al., 1979c; Bohlmann et al., 1984a).



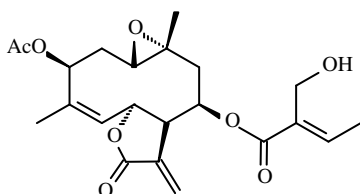
(24)

RMN ^1H (Py-d_5 , 270 MHz): 5,09 (dd, sl, 11,0, 4,0, 1,0, H-1), 2,65 (dq, 12,0, 3,0, H-2a), 2,25 (m, H-2b), 3,22 (m, H-3a), 2,04 (m, H-3b), 5,64 (d, 10,0, H-5), 6,54 (dd, 10,0, 9,0, H-6), 3,22 (m, H-7), 6,04 (dd, sl, 5,5, 2,0, 1,0, H-8), 2,97 (dd, 15,0, 5,5, H-9a), 2,44 (dd, 15,0, 2,0, H-9b), 6,44 (d, 3,5, H-13a), 5,81 (d, 3,0, H-13b), 1,62 (d, 1,0, 3H-14), 5,67 (q, 2,0, H-2'), 1,88 (q, 7,0, 2H-4'), 0,74 (t, 7,0, 3H-5'), 2,18 (sl, 3H-6').

RMN ^{13}C (Py-d_5 , 67,9 MHz): 128,9 (C-1), 27,5 (C-2), 35,9 (C-3), 131,2 (C-4), 144,5 (C-5), 69,3 (C-6), 52,7 (C-7), 75,0 (C-8), 44,0 (C-9), 138,3 (C-10), 135,5 (C-11), 169,2 (C-12), 121,8 (C-13), 18,9 (C-14), 170,2 (C-15), 165,5 (C-1'), 113,5 (C-2'), 164,5 (C-3'), 34,0 (C-4'), 12,0 (C-5') (Herz et al., 1979c).

Tabela 2. cont.

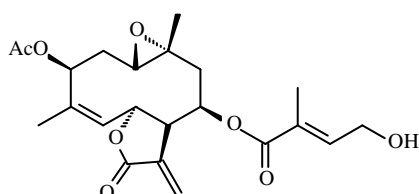
Esqueleto germacrano do tipo melampolido



Eupalinina A (25)

RMN ^1H (CDCl_3 , 99,6 MHz): 5,23 (m, H-3), 6,18 (dd, 11,0, 2,0, H-6), 5,20 (m, H-8), 5,77, 6,36 (d, 1,9, 2,0, H-13), 1,49 (s, H-14), 1,92 (d, 1,5, H-15), 6,96 (q, 7,5, H-3'), 1,90 (d, 7,5, H-4'), 4,32 (s, H-5'), 2,15 (s, COCH_3).

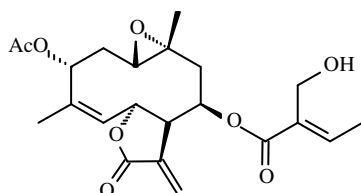
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 25,05 MHz) 60,0 (C-1), 30,5 (C-2), 72,8 (C-3), 138,4 (C-4), 125,7 (C-5), 74,5 (C-6), 48,3 (C-7), 76,7 (C-8), 43,3 (C-9), 58,1 (C-10), 136,7 (C-11), 169,0 (C-12), 125,1 (C-13), 19,4 (C-14), 22,9 (C-15), 165,8 (C-1'), 131,7 (C-2'), 142,1 (C-3'), 14,4 (C-4'), 56,3 (C-5'), 169,2 (COCH_3) (Ito et al., 1979b).



Eupalinina B (26)

RMN ^1H (CDCl_3 , 99,6 MHz): 5,25 (m, H-3), 6,18 (dd, 11,0, 2,0, H-6), 5,18 (m, H-8), 6,33 (d, 1,9, 2,0, H-13a), 5,77 (d, 1,0, 1,9, H-13b), 1,48 (s, 3H-14), 1,92 (d, 1,5, 3H-15), 6,81 (m, H-3'), 4,34 (dl, 6,1, 3H-4'), 1,82 (sl, 2H-5'), 2,13 (s, COCH_3).

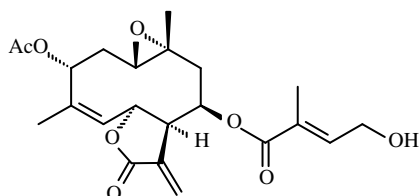
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 25,05 MHz) 60,0 (C-1), 30,4 (C-2), 72,7 (C-3), 138,3 (C-4), 125,4 (C-5), 74,5 (C-6), 48,3 (C-7), 76,3 (C-8), 43,3 (C-9), 58,1 (C-10), 136,5 (C-11), 168,9^a (C-12), 124,9 (C-13), 19,4 (C-14), 22,9 (C-15), 165,4 (C-1'), 126,8 (C-2'), 142,4 (C-3'), 59,5 (C-4'), 12,5 (C-5'), 169,0^a (COCH_3) (Ito et al., 1979b).



Eupalinina C (27)

RMN ^1H (CDCl_3 , 99,6 MHz): 5,90 (dd, 11,5, 5,5, H-3), 5,68 (dd, 11,0, 2,0, H-6), 5,20 (m, H-8), 6,38 (d, 2,0, 1,9, H-13a), 5,74 (d, 2,0, 1,9, H-13b), 1,58 (s, 3H-14), 1,88 (d, 1,5, 3H-15), 6,96 (q, 7,5, H-3'), 1,95 (d, 7,5, 3H-4'), 4,38 (s, 2H-5'), 2,10 (s, COCH_3).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 25,05 MHz) 58,9 (C-1), 31,6 (C-2), 68,6 (C-3), 137,6 (C-4), 125,3 (C-5), 72,9 (C-6), 48,5 (C-7), 76,4 (C-8), 43,3 (C-9), 57,0 (C-10), 136,6 (C-11), 168,7^a (C-12), 125,1 (C-13), 18,3 (C-14), 17,5 (C-15), 165,9 (C-1'), 131,3 (C-2'), 142,5 (C-3'), 14,5 (C-4'), 56,5 (C-5'), 169,4^a (COCH_3) (Ito et al., 1979b).



Eupalinina D (28)

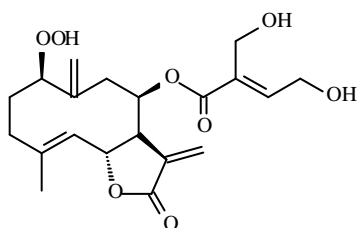
RMN ^1H (CDCl_3 , 99,6 MHz): 5,84 (dd, 11,5, 5,5, H-3), 5,62 (dd, 11,0, 2,0, H-6), 5,18 (m, H-8), 6,32 (d, 2,0, 1,9, H-13a), 5,77 (d, 2,0, 1,9, H-13b), 1,56 (s, 3H-14), 1,86 (d, 1,5, 3H-15), 6,79 (m, H-3'), 4,32 (dl, 6,1, 3H-4'), 1,82 (sl, 2H-5'), 2,05 (s, COCH_3).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 25,05 MHz) 59,0 (C-1), 31,7 (C-2), 68,6 (C-3), 137,6 (C-4), 125,3 (C-5), 72,9 (C-6), 48,6 (C-7), 76,3 (C-8), 43,3 (C-9), 56,9 (C-10), 136,4 (C-11), 168,4^a (C-12), 124,9 (C-13), 18,4 (C-14), 17,6 (C-15), 165,8 (C-1'), 127,1 (C-2'), 142,1 (C-3'), 59,5 (C-4'), 12,7 (C-5'), 169,4^a (COCH_3) (Ito et al., 1979b).

^aDeslocamentos que podem estar trocados

Tabela 2. cont.

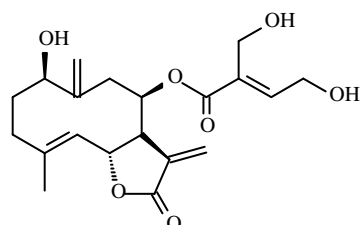
Esqueleto germacrano do tipo melampolido



Peroxisachalinina (29)

RMN ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 99,6 MHz): $\sim 4,36^\#$ (H-1), 5,34 (dl, 10,0, H-5), 5,04 (t, 10,0, H-6), 3,50 (m, H-7), 5,88 (m, H-8), 6,06 (d, 3,5, H-13a), 5,48 (d, 3,0, H-13b), 5,27 (sl, H-14a), 5,09 (sl, H-14b), 1,86 (sl, 3H-15), 6,93 (t, 6,0, H-3'), 4,42 (d, 6,0, 2H-4'), 4,32 (s, 2H-5'), 10,6 (sl, OOH)

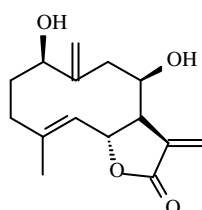
RMN ^{13}C ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 25,05 MHz) 89,9 (C-1), 28,4^a (C-2), 33,2^a (C-3), 149,2^b (C-4), 124,5 (C-5), 75,4 (C-6), 48,2 (C-7), 67,9 (C-8), 35,0^a (C-9), 143,9^b (C-10), 136,8 (C-11), 169,4 (C-12), 119,5 (C-13), 117,2 (C-14), 17,7 (C-15), 166,0 (C-1'), 131,9 (C-2'), 146,4 (C-3'), 58,8 (C-4'), 56,4 (Ito et al., 1979c).



Sachalinina (30)

RMN ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 99,6 MHz): $\sim 4,44^\#$ (H-1), 5,40 (dl, 9,5, H-5), 5,08 (t, 9,5, H-6), 3,60 (m, H-7), 5,90 (m, H-8), 6,10 (d, 3,5, H-13a), 5,44 (d, 3,0, H-13b), 5,22 (sl, H-14a), 4,96 (sl, H-14b), 1,93 (sl, 3H-15), 6,92 (t, 6,0, H-3'), 4,40 (d, 6,0, 2H-4'), 4,32 (s, 2H-5').

RMN ^{13}C ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 25,05 MHz) 76,6 (C-1), 31,6^a (C-2), 33,3^a (C-3), 149,3^b (C-4), 124,5 (C-5), 75,5 (C-6), 47,3 (C-7), 68,0 (C-8), 34,5^a (C-9), 143,6^b (C-10), 136,6 (C-11), 169,4 (C-12), 119,2 (C-13), 113,4 (C-14), 17,9 (C-15), 166,2 (C-1'), 132,1 (C-2'), 146,2 (C-3'), 58,8 (C-4'), 56,5 (Ito et al., 1979c; Zdero e Bohlmann, 1987).



Sachalina (31)

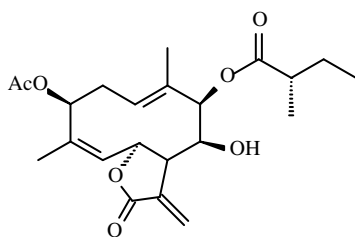
RMN ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 99,6 MHz): $\sim 4,20^\#$ (m, w1/2 10, H-1), 5,46 (dl, 9,5, H-5), 4,96 (t, 9,5, H-6), 3,23 (m, H-7), 4,70 (m, H-8), 6,15 (d, 3,5, H-13a), 5,60 (d, 3,0, H-13b), 5,12 (sl, H-14a), 4,86 (sl, H-14b), 1,88 (sl, 3H-15).

RMN ^{13}C ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 25,05 MHz) 76,9 (C-1), 33,4^a (C-2), 34,8^a (C-3), 149,4^b (C-4), 125,5 (C-5), 75,2 (C-6), 49,1 (C-7), 65,1 (C-8), 35,4^a (C-9), 142,3^b (C-10), 138,1 (C-11), 170,4 (C-12), 119,2 (C-13), 112,9 (C-14), 18,1 (C-15). (Ito et al., 1979c).

^{a,b}Deslocamentos que podem estar trocados; [#] sinais parcialmente obscurecidos

Tabela 2. cont.

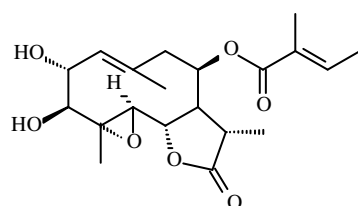
Esqueleto germacrano do tipo melampolido



(32)

RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 5,33 (ddl, 10,0, 4,0, H-1), 2,73 (m, 16,0, 10,0, 3,0, H-2a), 2,28 (m, 16,0, 6,0, 4,0, H-2b), 5,26 (ddl, 6,0, 3,0, H-3), 5,19 (dl, 11,0, 1,5, H-5), 5,82 (dd, 11,0, 2,0, H-6), 2,84 (m, H-7), 4,12 (sl, ~ 4,0, 2,0, H-8), 5,22 (sl, ~ 4,0, H-9), 6,40 (d, 2,0, H-13a), 5,73 (d, 2,0, H-13b), 1,85 (s, 3H-14), 1,79 (d, 1,5, 3H-15), 2,46 (m, H-2'), 1,72 (m, H-3'a), 1,43 (m, H-3'b), 0,81 (t, 3H-4'), 1,23 (d, 3H-5'), 2,03 (COCH_3).

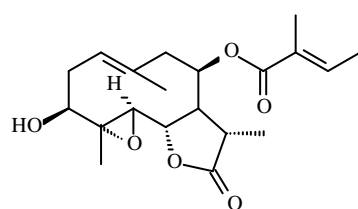
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 67,9 MHz): 124,7 (C-1), 28,7 (C-2), 74,2^a (C-3), 138,5 (C-4), 126,9 (C-5), 76,4^a (C-6), 47,8 (C-7), 80,9^b (C-8), 78,8^b (C-9), 136,2^c (C-10), 135,6^c (C-11), 169,7 (C-12), 123,6 (C-13), 14,2 (C-14), 23,1 (C-15), 175,5 (C-1'), 41,1 (C-2'), 26,8 (C-3'), 11,6 (C-4'), 16,5 (C-5'), 170,2 (C-1''), 21,2 (C-2'') (Herz et al., 1978b).



Euperfolitina (33)

RMN ^1H ($\text{Me}_2\text{SO}-d_6$, 270 MHz): 5,39 (dl, 9,0, 1,0 H-1), 4,57 (dd, 9,0, 9,0, H-2), 2,89 (d, 9,0, H-3), 3,05 (d, 9,0, H-5), 4,57 (dd, 9,0, 9,0, H-6), 2,80 (m, H-7), 5,28 (dl, br, 5,0, <1,0, < 1,0, H-8), 2,58 (dd, 14,0, 5,0, H-9a), 2,22 (dl, 14,0, <1,0, H-9b), 2,80 (m, H-11), 0,95 (d, 7,0, H-13), 1,55 (3H-14), 1,20 (3H-15), 6,87 (m, H-3'), 1,74 (m, 3H-4'), 1,74 (m, 3H-5').

RMN ^{13}C ($\text{Me}_2\text{SO}-d_6$, 67,9 MHz) 130,6 (C-1), 72,6 (C-2), 65,6 (C-3), 64,2 (C-4), 83,0 (C-5), 77,5 (C-6), 47,9 (C-7), 72,8 (C-8), 44,1 (C-9), 133,3 (C-10), 40,9 (C-11), 178,5 (C-12), 12,0 (C-13), 20,5 (C-14), 12,8 (C-15), 166,8 (C-1'), 129,1 (C-2'), 139,3 (C-3'), 14,5 (C-4'), 12,3 (C-5') (Herz et al., 1977).



Euperfolina (34)

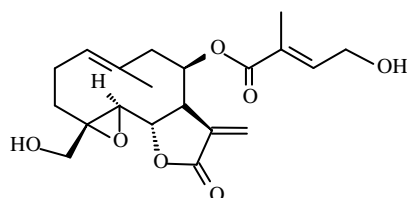
RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 5,20 (dl, 12,0, 1,0, H-1), 2,40 (m, 2H-2), 3,46 (dd, 10,0, 7,0, H-3), 2,87 (d, 9,0, H-5), 4,57 (dd, 9,0, 9,0, H-6), 2,72 (m, H-7), 5,40 (dl, 6,0, <1,0, < 1,0, H-8), 2,72 (m, H-9a), 2,16 (dl, 15,0, <1, H-9b), 2,72 (m, H-11), 1,10 (d, 8,0, 3H-13), 1,61 (3H-14), 1,34 (3H-15), 6,84 (H-3'), 1,77 (m, 3H-4'), 1,77 (m, 3H-5'), 2,87 (s, OH).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 67,9 MHz) 125,1 (C-1), 33,0 (C-2), 64,9 (C-3), 65,1 (C-4), 77,0 (C-5), 76,2 (C-6), 47,4 (C-7), 72,0 (C-8), 43,5 (C-9), 133,2 (C-10), 40,3 (C-11), 178,3 (C-12), 11,1 (C-13), 19,7 (C-14), 12,2 (C-15), 166,3 (C-1'), 128,3 (C-2'), 138,8 (C-3'), 14,5 (C-4'), 11,8 (C-5') (Herz et al., 1977).

^{a,b}Deslocamentos que podem estar trocados

Tabela 2. cont.

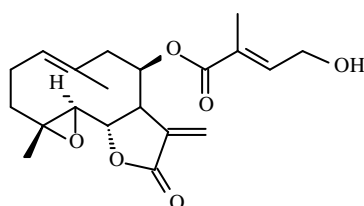
Esqueleto germacrano do tipo melampolido



Eupassopina (35)

RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 5,29 (ddl, 11,0, 2,0, H-1), 2,97 (d, 9,0, H-5), 4,77 (dd, 9,0, 9,0, H-6), 3,12 (m, H-7), 5,67 (dl, 5,0, <1,0, <1,0, H-8), 2,70 (dd, 15,0, 5,0, H-9a), 2,33 (dl, 15,0, <1,0, H-9b), 6,25 (d, 3,5, H-13a), 5,67 (d, 3,2, H-13b), 1,65 (sl, 3H-14), 3,89 (d, 12,0, H-15a), 3,75 (d, 12,0, H-15b), 6,71 (m, H-3'), 4,24 (dl, 6,0, 2H-4'), 1,72 (s, 3H-5').

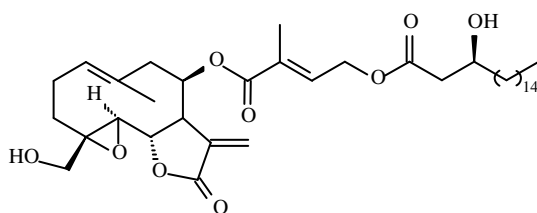
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 67,9 MHz) 128,8 (C-1), 31,8 (C-2), 23,9 (C-3), 64,5 (C-4), 66,8 (C-5), 75,0 (C-6), 49,8 (C-7), 74,0 (C-8), 44,0 (C-9), 132,2 (C-10), 127,0 (C-11), 169,0 (C-12), 122,8 (C-13), 12,8 (C-14), 60,8 (C-15), 166,2 (C-1'), 136,4 (C-2'), 142,9 (C-3'), 59,6 (C-4'), 19,6 (C-5') (Herz e Sharma, 1976b; Lee et al., 1976; Bohlmann et al., 1977a).



Eupassopilina (36)

RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 5,28 (ddl, 11,0, 2,0, H-1), 2,82 (d, 9,0, H-5), 4,41 (dd, 9,0, 9,0, H-6), 3,17 (m, H-7), 5,70 (dl, 5,0, <1,0, <1,0, H-8), 2,73 (dd, 15,0, 5,0, H-9a), 2,35 (dl, 15,0, H-9b), 6,31 (d, 3,5, H-13a), 5,70 (d, 3,2, H-13b), 1,67 (s, 3H-14), 1,33 (3H-15), 6,88 (m, H-3'), 4,30 (dl, 6,0, 2H-4'), 1,75 (s, 3H-5').

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 67,9 MHz) 128,5 (C-1), 35,6 (C-2), 23,9 (C-3), 61,8 (C-4), 66,2 (C-5), 75,6 (C-6), 49,1 (C-7), 74,0 (C-8), 43,5 (C-9), 131,2 (C-10), 126,7 (C-11), 168,5 (C-12), 122,3 (C-13), 12,4 (C-14), 16,9 (C-15), 165,9 (C-1'), 136,0 (C-2'), 142,6 (C-3'), 59,1 (C-4'), 19,4 (C-5') (Herz e Sharma, 1976b; Bohlmann et al., 1977a).



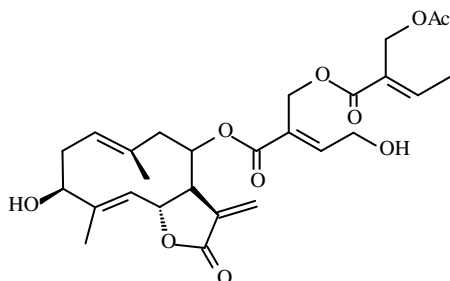
Eupassofilina (37)

RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 5,33 (ddl, 11,0, 2,0, H-1), 2,98 (d, 9,0, H-5), 4,88 (dd, 9,0, 9,0, H-6), 3,11 (m, H-7), 5,74 (dl, 5,0, <1,0, <1,0, H-8), 2,77 (dd, 15,0, 5,0, 2H-9), 6,36 (d, 3,5, H-13a), 5,74 (d, 3,2, H-13b), 1,70 (sl, 3H-14), 3,89 (d, 12,0, H-15a), 3,75 (d, 12,0, H-15b), 6,69 (m, H-3'), 4,77 (dl, 6,0, 2H-4'), 1,84 (sl, 3H-5'), 4,03 (m, OH), 1,24 (~24 H), 0,86 (t, 7,0, H-24').

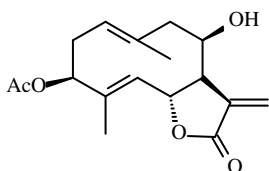
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 67,9 MHz) 128,8 (C-1), 32,0 (C-2), 23,9 (C-3), 64,4 (C-4), 67,0 (C-5), 74,8 (C-6), 49,8 (C-7), 74,2 (C-8), 44,1 (C-9), 132,1 (C-10), 129,3 (C-11), 168,5 (C-12), 122,7 (C-13), 12,9 (C-14), 60,8 (C-15), 165,7 (C-1'), 136,3 (C-2'), 137,3 (C-3'), 61,2 (C-4'), 19,6 (C-5'), 172,5 (C-1''), 41,6 (C-2''), 60,2 (C-3''), 37,0 (C-4''), 32,1, 32,0, 29,8, 29,4, 25,6, 22,8 (C-5''-16''), 22,8 (C-17''), 14,2 (C-18'') (Herz e Sharma, 1976b).

Tabela 2. cont.

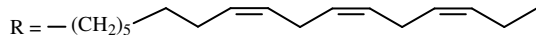
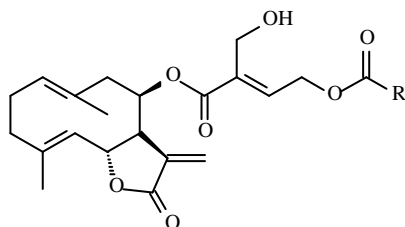
Esqueleto germacrano do tipo melampolido

3β-Hidroxi-8β-[5-O-acetilsarracinoiloxi-4-hidroxitigloil-oxi]costunolido (**38**)

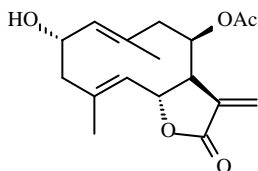
RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 4,94 (ddl, 13,0, 4,0, H-1), 4,35 (dd, 10,0, 6,0, H-3), 4,82 (m, 9,5, H-5), 5,18 (dd, 9,5, 8,5, H-6), 2,90 (m, 8,5, 3,5, 3,0, H-7), 5,84 (m, 4,0, H-8), 2,85 (dd, 13,0, 4,0, H-9a), 2,35 (m, 13,0 H-9b), 6,27 (d, 3,5, H-13a), 5,60 (d, 3,0, H-13b), 1,49 (sl, 3H-14), 1,85 (d, 3H-15), 7,10 (t, 6,0, H-3'), 4,54 (dd, 15,0, 6,0, H-4'a), 4,47 (dd, 15,0, 6,0, H-4'b), 5,02 (d, 12,0, H-5'a), 4,97 (d, 12,0, H-5'b), 7,07 (q, 7,0, H-3''), 1,95 (d, 7,0, 3H-4''), 4,81 (sl, 2H-5''), 2,03 (s, COCH₃) (Tamayo-Castillo et al., 1988).

3β-Acetoxy-8β-hidroxicostunolido (**39**)

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 4,88 (ddl, 11,5, 4,0, H-1), 2,55 (m, 15,0, 11,5, 4,0, H-2a), 2,36 (ddd, 15,0, 10,0, 4,0, H-2b), 5,22 (dd, 10,0, 4,0, H-3), 4,90 (dl, 11,0, H-5), 5,22 (dd, 11,0, 9,0, H-6), 2,78 (ddd, 9,0, 3,5, 3,5, 3,0, H-7), 4,60 (ddl, 3,5, H-8), 2,72 (ddl, H-9a), 2,29 (dd, H-9b), 6,42 (d, 3,5, H-13a), 5,59 (d, 3,0, H-13b), 1,65 (sl, 3H-14), 1,74 (d, 3H-15), 2,11 (s, COCH₃) (Bohlmann et al., 1985b; Tamayo-Castillo et al., 1988;).

Eupatoriopirina 19-O-linolenato (**40**)

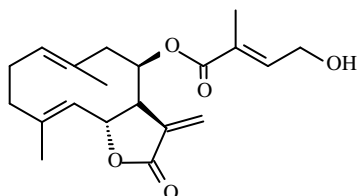
RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 4,90 (ddl, 11,0, 3,5, H-1), 2,34 (m, 11,0, H-2a), 2,07 (m, 11,0, H-2b), 2,34 (m, H-3a), 2,11 (m, H-3b), 4,80 (dl, 10,0, 1,5, H-5), 5,17 (dd, 10,0, 9,0, H-6), 2,96 (dt, 9,0, 3,5, 3,0, ~0,5, H-7), 5,84 (dl, 5,0, ~0,5, H-8), 2,87 (ddl, 14,0, 5,0, H-9a), 2,34 (m, 14,0, H-9b), 6,31 (d, 3,5, H-13a), 5,62 (d, 3,0, H-13b), 1,47 (sl, 3H-14), 1,77 (d, 1,5, 3H-15), 6,71 (t, 6,0, H-3'), 4,87 (dd, 13,0, 6,0, H-4'a), 4,82 (dd, 13,0, 6,0, H-4'b), 4,38 (sl, 2H-5'), 2,33 (t, 7,0, H-2''), 1,62 (m, 7,0, H-3''), 1,32 (m, H-4''-H-7''), 2,06 (m, H-8''), 5,37 (m, 7,0, H-9''-H-10'', H-12''-H-13'', H-15''-H-16''), 2,81 (tl, 7,0, H-11'', H-14''), 2,06 (q, 7,0, H-17''), 0,98 (t, 7,0, H-18'') (Zdero e Bohlmann, 1987).

8β-Acetoxy-2α-hidroxicostunolido (**41**)

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 5,00 (dl, 10,0, H-1), 4,76 (dd, 10,0, 5,0, H-2), 2,73 (dd, 11,0, 5,0, H-3a), 2,11 (dd, 10,0, 11,0, H-3b), 4,97 (dl, 10,0, H-5), 5,05 (dd, 10,0, 8,5, H-6), 2,92 (ddt, 8,5, 3,0, 0,5, H-7), 5,72 (dl, 5,0, 0,5, H-8), 2,79 (dd, 14,0, 5,0, H-9a), 2,31 (dd, 14,0, H-9b), 6,31 (d, 3,0, H-13a), 5,59 (d, H-13b), 1,56 (sl, 3H-14), 1,79 (d, 3H-15), 2,06 (s, COCH₃) (Zdero e Bohlmann, 1987).

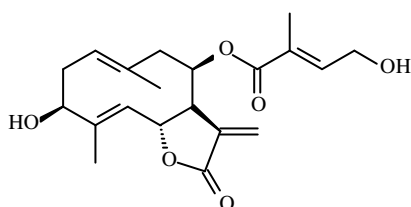
Tabela 2. cont.

Esqueleto germacrano do tipo melampolido

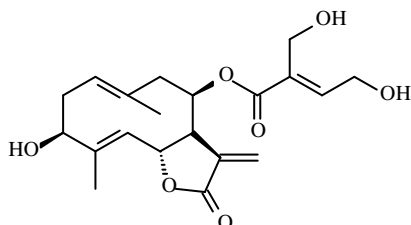


20-Desoxieupatoriopicrina (42)

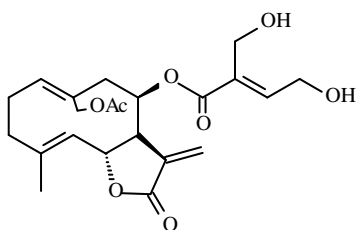
RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 4,91 (dl, 12,0, H-1), 4,81 (dl, 9,5, H-5), 5,17 (dd, 9,5, 8,5, H-6), 2,95 (dddl, 8,5, 3,5, 3,0, \sim 1,0, H-7), 5,84 (dl, 6,0, \sim 1,0, H-8), 2,87 (ddl, 14,0, 6,0, H-9a), 2,36 (m, 14,0 H-9b), 6,32 (d, 3,5, H-13a), 5,64 (d, 3,0, H-13b), 1,51 (sl, 3H-14), 1,80 (d, 3H-15), 6,78 (tq, 6,0, \sim 1,0, H-3'), 4,40 (dq, 6,0, \sim 1,0, 2H-4'), 1,85 (dt, \sim 1,0, 3H-5') (Bohlmann et al., 1984b; Zdero e Bohlmann, 1987; Tamayo-Castillo et al., 1988).

3 β -Hidroxi-8 β -[4'-hidroxitigloiloxi]-costunolido (43)

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 4,92 (dl, 10,0, H-1), 2,50 (ddl, 10,0, 5,0, H-2a), 2,33 (m, 11,0, H-2b), 4,35 (ddl, 11,0, 5,0, H-3), 4,83 (dl, 11,0, H-5), 5,20 (t, 11,0, 9,0, H-6), 2,91 (dddd, 9,0, 3,5, 3,0, \sim 1,0, H-7), 5,76 (dl, 4,0, \sim 1,0, H-8), 2,85 (dd, 15,0, 4,0, H-9a), 2,29 (dl, 15,0 H-9b), 6,31 (d, 3,5, H-13a), 5,59 (d, 3,0, H-13b), 1,50 (sl, 3H-14), 1,80 (d, 3H-15), 6,78 (tq, 6,0, \sim 1,0, H-3'), 4,36 (dd, 6,0, \sim 1,0, 2H-4'), 1,83 (d, \sim 1,0, 3H-5') (Jakupovic et al., 1987).

3 β -Hidroxi-8 β -[4',5'-di-hidroxitigloiloxi]-costunolido (44)

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 4,92 (dl, 10,0, H-1), 2,50 (ddl, 10,0, 5,0, H-2a), 2,33 (m, 11,0, H-2b), 4,35 (ddl, 11,0, 5,0, H-3), 4,83 (dl, 11,0, H-5), 5,20 (t, 11,0, 9,0, H-6), 2,91 (dddd, 9,0, 3,5, 3,0, \sim 1,0, H-7), 5,82 (dl, 4,0, \sim 1,0, H-8), 2,85 (dd, 15,0, 4,0, H-9a), 2,33 (dl, 15,0, H-9b), 6,34 (d, 3,5, H-13a), 5,63 (d, 3,0, H-13b), 1,50 (sl, 3H-14), 1,80 (d, 3H-15), 6,87 (t, H-3'), 4,47 (d, 2H-4'), 4,38 (sl, 2H-5') (Jakupovic et al., 1987).

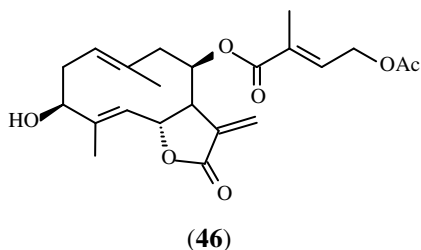


Eupafortunina (45)

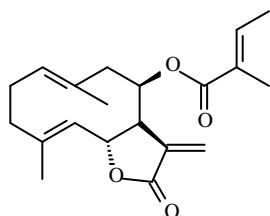
RMN ^1H (CDCl_3 , 100 MHz): 5,30 (m, H-1), 4,90 (dd, 10,0, 1,5, H-5), 5,20 (dd, 10,0, 9,0, H-6), 2,96 (m, H-7), 5,90 (m, H-8), 3,26 (dd, 15,0, 5,0, 2H-9), 6,38 (d, 3,5, H-13a), 5,68 (d, 3,0, H-13b), 4,59 (d, 12,0, H-14a), 4,50 (dd, 12,0, H-14b), 1,77 (d, 1,5, 3H-15), 6,93 (t, 6,0, H-3'), 4,46 (dl, 6,0, 2H-4'), 4,38 (sl, 2H-5'), 2,01 (s, COCH_3) (Haruna et al., 1986).

Tabela 2. cont.

Esqueleto germacrano do tipo melampolido

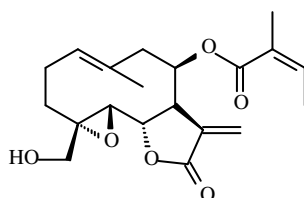


RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 4,92 (dd, 8,5, ~7,0, H-1), 2,50 (m, 11,0, 8,5, ~7,0, 5,0, ~3,0, H-2a), 2,33 (m, 11,0, 8,5, ~7,0, 5,0, ~3,0, H-2b), 4,36 (ddl, 5,0, ~3,0, H-3), 4,84 (dl, 11,0, ~10,0, 1,5, H-5), 5,18 (d, 11,0, ~10,0, ~2,0, 1,7, H-6), 2,91 (ddd, 2,5, 2,0, 1,7, ~1,0, H-7), 5,77 (dl, ~3,0, 3,0, ~1,0, H-8), 2,83 (dd, 14,0, ~3,0, 3,0, H-9a), 2,29 (dl, 14,0, 3,0, H-9b), 6,32 (d, 2,5, 2,0, H-13a), 5,62 (d, 2,0, 1,7, H-13b), 1,48 (sl, 3H-14), 1,85 (d, 1,5, 3H-15), 6,69 (tl, 11,0, H-3'), 4,73 (dq, 2H-4'), 1,78 (sl, 3H-5'), 2,07 (COCH₃) (Boeker et al., 1986).



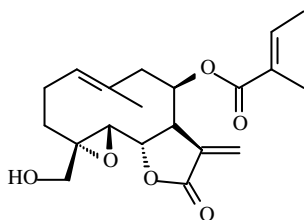
8β-Tigloiloxicostunolido (47)

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 4,88 (ddl, 11,0, 4,0, H-1), 2,35 (m, 11,0, H-2a), 2,2 (m, 4,0, H-2b), 2,05 (m, 2H-3), 4,79 (dl, 10,0, 1,5, H-5), 5,16 (dd, 10,0, 9,0, H-6), 2,93 (dddl, 9,0, 3,5, 3,0, ~1,0, H-7), 5,78 (d, 4,0, ~1,0, ~1,0, H-8), 2,86 (ddl, 14,0, 4,0, H-9a), 2,35 (m, 14,0, ~1,0, H-9b), 6,29 (d, 3,5, H-13a), 5,59 (d, 3,0, H-13b), 1,47 (sl, 3H-14), 1,76 (d, 1,5, 3H-15), 6,81 (qq, 7,0, 1,5, H-3'), 1,79 (dq, 7,0, 1,5, 3H-4'), 1,80 (sl, 1,5, 3H-5') (Bohlmann et al., 1985a).



8β-Angeloiloxi-15-hidroxipartenolido (48)

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 5,36 (ddl, 11,0, 3,0, H-1), 2,2-2,5 (m, 11,0, 5,0, H-2a), 2,2-2,5 (m, 13,0, 3,0, H-2b), 2,2-2,5 (m, 13,0, H-3a), 1,31 (ddd, 13,0, 5,0, H-3b), 3,04 (d, 9,0, H-5), 4,68 (t, 9,0, H-6), 3,17 (dddl, 9,0, 3,5, 3,0, ~1,0, H-7), 5,75 (dl, 4,5, 1,5, ~1,0, H-8), 2,82 (ddl, 14,0, 4,5, H-9a), 2,35 (m, 14,0, 1,5, H-9b), 6,41 (d, 3,5, H-13a), 5,75 (d, 3,0, H-13b), 1,75 (sl, 3H-14), 3,97 (d, 12,5, H-15a), 3,84 (d, 12,5, H-15b), 6,15 (qq, 7,0, 1,5, H-3'), 1,98 (dq, 7,0, 1,5, 3H-4'), 1,87 (dq, 1,5, 3H-5') (Bohlmann et al., 1985a).

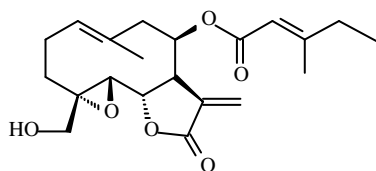


8β-Tigloiloxi-15-hidroxipartenolido (49)

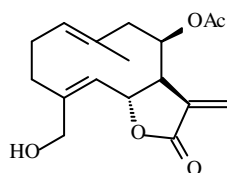
RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 5,36 (ddl, 11,0, 3,0, H-1), 2,2-2,5 (m, 11,0, 5,0, H-2a), 2,2-2,5 (m, 13,0, 3,0, H-2b), 2,2-2,5 (m, 13,0, H-3a), 1,30 (m, 13,0, 5,0, H-3b), 3,04 (d, 9,0, H-5), 4,90 (t, 9,0, H-6), 3,17 (dddl, 9,0, 3,5, 3,0, ~1,0, H-7), 5,75 (dl, 4,5, 1,5, ~1,0, H-8), 2,85 (ddl, 14,0, 4,5, H-9a), 2,35 (m, 14,0, 1,5, H-9b), 6,38 (d, 3,5, H-13a), 5,74 (d, 3,0, H-13b), 1,73 (sl, 3H-14), 3,98 (d, 12,5, H-15a), 3,81 (d, 12,5, H-15b), 6,86 (qq, 7,0, 1,5, H-3'), 1,82 (dl, 7,0, 1,5, 3H-4'), 1,83 (sl, 1,5, 3H-5') (Bohlmann et al., 1985a).

Tabela 2. cont.

Esqueleto germacrano do tipo melampolido

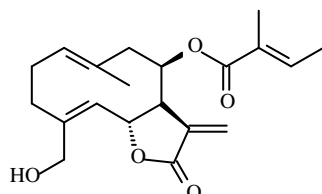
8β-[3-Metil-pent-2E-enoiloxi]-15-hidroxiipartenolido
(50)

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 5,36 (ddl, 11,0, 3,0, H-1), 2,2-2,5 (m, 11,0, 5,0, H-2a), 2,2-2,5 (m, 13,0, 3,0, H-2b), 2,2-2,5 (m, 13,0, H-3a), 1,25 (ddd, 13,0, 5,0, H-3b), 3,00 (d, 9,0, H-5), 4,76 (t, 9,0, H-6), 3,10 (dddl, 9,0, 3,5, 3,0, ~1,0, H-7), 5,68 (dl, 4,5, 1,5, ~1,0, H-8), 2,76 (ddl, 14,0, 4,5, H-9a), 2,35 (m, 14,0, 1,5, H-9b), 6,36 (d, 3,5, H-13a), 5,72 (d, 3,0, H-13b), 1,73 (sl, 3H-14), 3,95 (d, 12,5, H-15a), 3,79 (d, 12,5, H-15b), 5,58 (tq, 1,0, H-2'), 2,18 (dq, 7,5, 1,0, 2H-4'), 1,05 (t, 7,5, 3H-5'), 2,15 (sl, 1,0, 3H-6') (Bohlmann et al., 1985a).



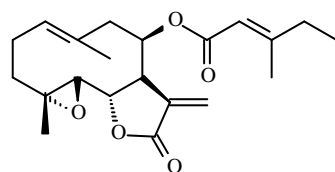
(51)

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 4,94 (ddl, 11,0, 5,0, H-1), 2,26 (m, 12,0, 11,0, 2,0, 2H-2), 2,65 (ddd, 12,0, 4,0, 2,0, H-3a), 2,03 (ddd, 12,0, 6,0, H-3b), 4,84 (dl, 10,0, H-5), 5,31 (dd, 10,0, 9,0, H-6), 2,86 (dddd, 9,0, 3,5, 3,0, ~1,0, H-7), 5,72 (dl, 4,0, 2,0, ~1,0, H-8), 2,82 (ddl, 15,0, 4,0, H-9a), 2,32 (dd, 15,0, 2,0, H-9b), 6,32 (d, 3,5, H-13a), 5,60 (d, 3,0, H-13b), 1,43 (sl, 3H-14), 4,36 (dl, 13,0, H-15a), 4,11 (dl, 13,0, H-15b), 2,06 (s, COCH₃) (Bohlmann et al., 1984a).



(52)

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 4,93 (ddl, 11,0, 5,0, H-1), 2,26 (m, 12,0, 11,0, 2,0, 2H-2), 2,65 (ddd, 12,0, 4,0, 2,0, H-3a), 2,05 (ddd, 12,0, 6,0, H-3b), 4,87 (dl, 10,0, H-5), 5,42 (dd, 10,0, 9,0, H-6), 2,88 (dddd, 9,0, 3,5, 3,0, ~1,0, H-7), 5,80 (dl, 4,0, 2,0, ~1,0, H-8), 2,77 (ddl, 15,0, 4,0, H-9a), 2,35 (dd, 15,0, 2,0, H-9b), 6,32 (d, 3,5, H-13a), 5,63 (d, 3,0, H-13b), 1,45 (sl, 3H-14), 4,35 (dl, 13,0, H-15a), 4,14 (dl, 13,0, H-15b), 6,83 (ql, 6,0, H-3'), 1,83 (dl, 6,0, 3H-4'), 1,84 (sl, 3H-5') (Bohlmann et al., 1984a).

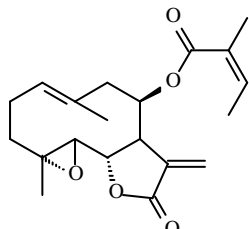


(53)

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 5,31 (ddl, 12,0, 2,0, H-1), 2,46 (m, 12,0, 2H-2), 2,20 (m, H-3a), 1,32 (m, H-3b), 2,74 (d, 8,5, H-5), 4,45 (d, 8,5, H-6), 3,14 (dddl, 8,5, 3,5, 3,0, ~1,0, H-7), 5,72 (dl, 5,0, 1,5, ~1,0, H-8), 2,69 (ddl, 14,0, 5,0, H-9a), 2,36 (dd, 14,0, 1,5, H-9b), 6,38 (d, 3,5, H-13a), 5,76 (d, 3,0, H-13b), 1,76 (sl, 3H-14), 1,41 (s, 13,0, 2H-15), 5,58 (tq, 1,0, H-2'), 2,19 (dq, 7,0, 1,0, 2H-4'), 1,11 (t, 7,0, 3H-5'), 2,17 (d, 1,0, 3H-6') (Bohlmann et al., 1984a).

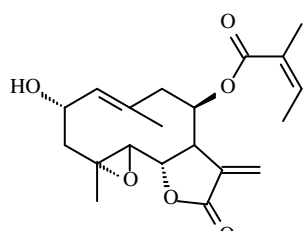
Tabela 2. cont.

Esqueleto germacrano do tipo melampolido



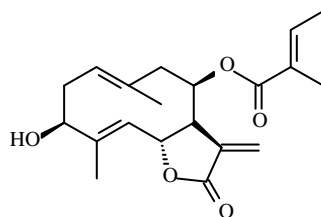
Deltoidina A (54)

RMN ¹H (CDCl₃, 100 MHz): 5,28 (dl, 10,0, H-1), 2,82 (d, 9,0, H-5), 4,41 (t, 9,0, H-6), 3,16 (m, H-7), 5,72 (*, H-8), 6,33 (d, 3,5, H-13a), 5,70 (d, 3,0, H-13b), 1,73 (sl, 3H-14), 1,35 (s, 3H-15), 6,10 (qq, 7,0, 1,0, H-3'), 1,94 (dq, 7,0, 1,0, 3H-4'), 1,82 (m, 3H-5') (Quijano et al., 1980; Bohlmann et al., 1984a;).



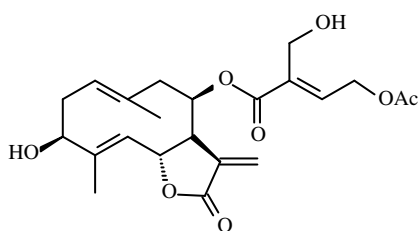
Deltoidina B (55)

RMN ¹H (CDCl₃, 100 MHz): 5,37 (dl, 10,0, H-1), 4,70 (dt, 10,0, 6,0, H-2), 2,92 (d, 9,0, H-5), 4,39 (t, 9,0, H-6), 3,22 (m, H-7), 5,78 (*, H-8), 6,37 (d, 3,5, H-13a), 5,72 (d, 3,0, H-13b), 1,79 (sl, 3H-14), 1,34 (s, 3H-15), 6,12 (qq, 7,0, 1,5, H-3'), 1,95 (dq, 7,0, 1,5, 3H-4'), 2,01 (m, 3H-5') (Quijano et al., 1980).



3β-Hidroxi-8β-tiglinoiloxi-costunolido (56)

RMN ¹H (CDCl₃, 270 MHz): 4,93 (ddl, 12,0, 4,0, ~1,0, H-1), 2,50 (m, ~12,0, 5,0, 4,0, H-2a), 2,38 (m, 12,0, ~12, 10,0, H-2b), 4,36 (ddl, 10,0, 5,0, H-3), 4,86 (dl, 10,0, ~1,0, H-5), 5,21 (dd, 10,0, 9,0, H-6), 2,89 (dddd, 9,0, 3,5, 3,0, ~3,0, H-7), 5,78 (dl, 4,0, ~3,0, H-8), 2,85 (ddl, 15,0, 4,0, H-9a), 2,30 (dl, 15,0, H-9b), 6,32 (d, 3,5, H-13a), 5,64 (d, 3,0, H-13b), 1,52 (sl, 3H-14), 1,81 (d, ~1,0, 3H-15), 6,83 (qq, 7,0, 1,5, H-3'), 1,79 (dl, 1,5, 3H-4'), 1,83 (sl, 7,0, 1,5, 3H-5') (Bohlmann et al., 1979).



Hiidorilactona D (57)

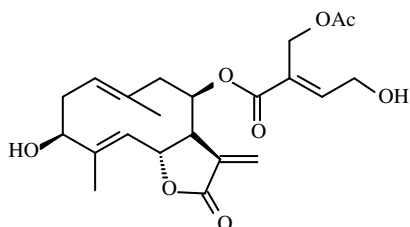
RMN ¹H (CDCl₃, 60 MHz): 4,35 (m, H-3), 5,22 (dd, 10,0, 8,0, H-6), 5,80 (m, H-8), 6,63 (d, 3,2, H-13a), 6,28 (d, 3,7, H-13b), 1,50 (s, 3H-14), 1,78 (s, 3H-15), 6,73 (t, 6,0, H-3'), 4,85 (d, 6,0, 2H-4'), 4,35 (s, 2H-5'), 2,07 (s, COCH₃) (Takahashi et al., 1979b; Takahashi et al., 1979c).

[1(10)*E*,4*E*]-3β-acetoxi-8β[(*E*)-1-acetoxi-2-hidroxi-metil-2-butenoiloxi]-6βH,7αH-germacra-1(10),4,11(13)-trien-12,6-olido

*Multiplicidade não fornecida

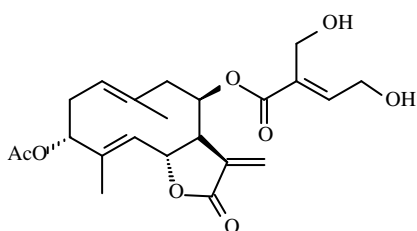
Tabela 2. cont.

Esqueleto germacrano do tipo melampolido



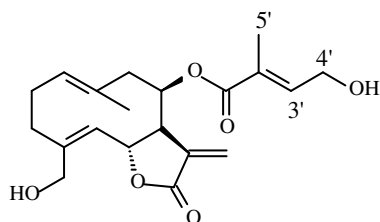
Hiiodorilactona E (58)

RMN ¹H (CDCl₃, 60 MHz): 5,25 (dd, 10,0, 9,0, H-6), 5,85 (m, H-8), 6,33 (d, 3,0, H-13a), 5,63 (d, 3,1, H-13b), 1,82 (s, 3H-14), 1,52 (s, 3H-15), 7,09 (t, 6,0, H-3'), 4,51 (d, 6,0, 2H-4'), 4,90 (s, 2H-5'), 2,07 (s, COCH₃) (Takahashi et al., 1979b; Takahashi et al., 1979c).



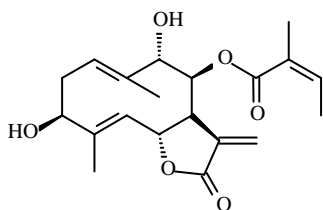
Eupaformosantina (59)

RMN ¹H: 2,85 (d, 12,0, H-1), 2,20-2,40 (q, 12,0, 5,0, H-2), 5,89 (dd, 12,0, 5,5, H-3), 5,35 (d, 11,0, H-5), 5,69 (dd, 11,5, 2,0, H-6), 2,94 (sl, H-7), 5,25 (sl, H-8), 2,52-2,76 (m, H-9), 6,41 (d, 2,0, H-13a), 5,85 (d, 2,0, H-13b), 1,86 (d, 1,0, 3H-14), 1,58 (sl, 3H-15), 6,99 (t, 6,0, H-3'), 4,43 (d, 6,0, 2H-4'), 4,36 (s, 2H-5'), 2,11 (s, COCH₃) (Lee et al., 1977; Rucker et al., 1997).



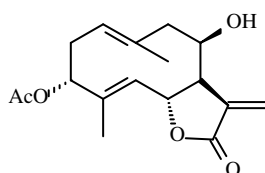
14-Hidroxi-8β-[4-hidroxitigilinoiloxi]-costunolido (60)

RMN ¹H (CDCl₃, 270 MHz): 4,96 (tl, 8,0, H-1), 2,03 (dddd, 12,0, 10,0, 8,0, H-2), 2,55 (ddd, 11,0, 10,0, 3,0, H-3), 4,86 (dl, 10,0, H-5), 5,59 (dd, 10,0, 9,0, H-6), 2,93 (dddl, 9,0, 3,0, H-7), 5,80 (dl, 5,0, 2,0, H-8), 2,85 (dd, 15,0, 5,0, H-9a), 2,35 (dd, 15,0, 2,0, H-9b), 6,29 (d, 3,0, H-13a), 5,64 (d, H-13b), 1,45 (sl, 3H-14), 4,36 (d, 14,0, H-15a), 4,14 (d, 14,0, H-15b), 6,75 (tq, 7,0, 1,5, H-3'), 4,35 (dl, 7,0, 1,5, 2H-4'), 1,81 (dt, 1,5, 3H-5') (Bohlmann et al., 1977a).



3β,9α-Dihidroxi-8β-angeloiloxi-costunolido (61)

RMN ¹H (CDCl₃, 270 MHz): 5,11 (ddq, 10,0, 4,0, 1,5, H-1), 2,54 (ddd, 11,0, 10,0, 6,0, H-2a), 2,38 (11,0, 10,0, 4,0, H-2b), 4,36 (dd, 10,0, 6,0, H-3), 4,78 (dl, 10,0, H-5), 5,17 (dd, 10,0, 9,0, H-6), 2,98 (dddd, 9,0, 3,5, H-7), 5,97 (ddd, 2,0, H-8), 4,30 (dl, 2,0, H-9), 6,38 (d, 3,5, H-13a), 5,75 (d, 3,5, H-13b), 1,81 (d, 3H-14), 1,58 (sl, 1,5, 3H-15), 6,19 (qq, 7,0, H-3'), 2,01 (dq, 7,0, 1,0, 3H-4'), 1,90 (dq, 1,0, 3H-5') (Bohlmann et al., 1977a).

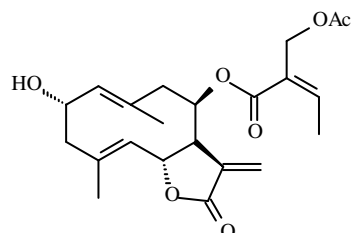


Eupaformina (62)

RMN ¹H (Py-d₅): 6,41 (d, 3,0, H-13a), 5,72 (d, 3,0, H-13b), 2,12 (s, 3H-14), 1,79 (s, 3H-15), 2,00 (s, COCH₃) (Mcphail et al., 1974).

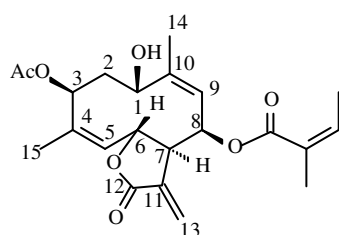
Tabela 2. cont.

Esqueleto germacrano do tipo melampolido



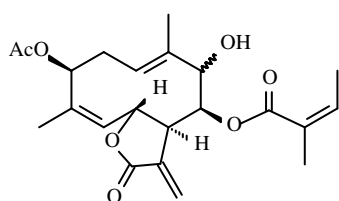
Eupaserrina (63)

RMN ^1H (CDCl_3 , 60 MHz): 5,0 (m, H-1), 5,28 (dt, 9,0, 6,0, H-2), 5,00 (m, H-5), 5,00 (m, H-6), 7,0 (m, H-7), 4,2 (m, H-8), 7,63 (dd, 14,0, 2,0, H-9a), 7,13 (dd, 14,0, 6,0, H-9b), 4,40 (d, 3,0, H-13a), 3,70 (d, 3,5, H-13b), 8,46 (sl, 3H-14), 8,20 (sl, 3H-15) (Kupchan et al., 1973a; Kupchan et al., 1973b; Herz et al., 1981; Yang et al., 2004).



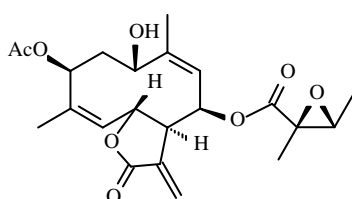
Eupacunina (64)

RMN ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 100 MHz): 3,58 (dl, 3,0), 3,1 (m), 2,75 (sl), 2,42 (dd, 15,0, 3,0), 2,06 (s), 2,04 (sl), 1,95 (sl), 1,74 (sl) (Kupchan et al., 1973a; Kupchan et al., 1971).



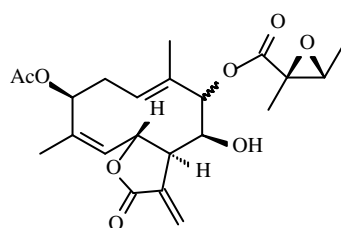
Eupatocunina (65)

RMN ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 100 MHz): 5,40 (m, H-1), 2,76 (ddd, 14,0, 10,0, 2,5, H-2a), 2,38 (ddd, 14,0, 7,0, 4,0, H-2b), 5,20 (dd, 4,0, 2,5, H-3), 5,18 (dq, 11,0, 1,5, H-5), 5,78 (dd, 11,0, 2,5, H-6), 3,3 (m, H-7), 5,64 (dd, 3,0, 1,0, H-8), 4,46 (d, 3,0, H-9), 6,24 (d, 2,5, H-13a), 6,00 (d, 2,0, H-13b), 1,90 (s, 3H-14), 1,79 (d, 1,5, 3H-15), 6,09 (m, H-3'), 1,90 (m, 3H-4', 3H-5'), 3,23 (m, HO), 2,03 (COCH_3) (Kupchan et al., 1973a; Kupchan et al., 1971).



Eupacunoxina (66)

RMN ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 100 MHz): 6,18 (d, 4,0), 2,77 (sl), 2,08 (s), 1,85 (d, 1,5), 1,75 (d, 1,0), 1,62 (s), 1,18 (d, 5,5) (Kupchan et al., 1971; Kupchan et al., 1973a).

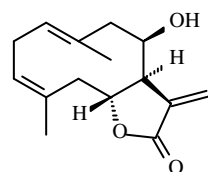


Eupatocunoxina (67)

RMN ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 100 MHz): 5,20 (m, H-1), 2,73 (ddd, 15,0, 9,0, 3,0, H-2a), 2,36 (ddd, 15,0, 7,0, 3,7, H-2b), 5,2 (m, H-3), 5,2 (m, H-5), 5,79 (dd, 10,5, 2,0, H-6), 3,1 (m, H-7), 4,15 (m, H-8), 5,28 (d, 2,0, H-9), 6,19 (d, 2,5, H-13a), 5,8 (d, 2,0, H-13b), 1,83 (sl, 3H-14), 1,73 (d, 1,5, 3H-15), 3,1 (q, 5,5, H-3'), 1,27 (d, 5,5, 3H-4'), 1,54 (s, 3H-5'), 2,02 (COCH_3) (Kupchan et al., 1973a).

Tabela 2. cont.

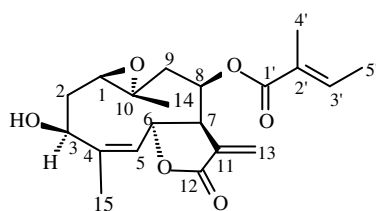
Esqueleto germacrano do tipo melampolido



Eupatolido (68)

RMN ^1H (Py- d_5) 4,85-4,70 (m, H-1), 6,52 (d, 3,0, H-3a), 5,71 (d, 3,0, H-3b), 4,85-4,70 (m, H-5), 5,69 (q, 10,5, 7,5, H-6), 2,88 (m, H-7), 4,98 (sl, H-8), 4,85-4,70 (m, 2H-13), 1,86 (s, 3H-14), 1,70 (d, 1,5, 3H-15), 6,80 (d, 4,5, OH) (Drozd et al., 1972; Lee et al., 1972; Mcphail et al., 1974; Zdero e Bohlmann, 1987).

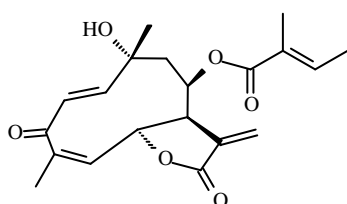
Esqueleto germacrano do tipo heliangolido



Heliagina (69)

RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 2,81 (dd, H-1), 2,47 (ddd, H-2a), 1,75 (ddd, H-2b), 4,51 (ddl, H-3a e H-3b), 5,34 (dq, H-5), 6,67 (dd, H-6), 2,85 (sl, H-7), 5,18 (ddl, H-8), 2,82 (dd, H-9a), 1,33 (dl, H-9b), 6,36 (d, H-13a), 5,77 (d, H-13b), 1,48 (s, 3H-14), 1,83 (d, 3H-15), 6,86 (ql, 7,0, H-3'), 1,81 (sl, 7,0, 3H-4'), 1,82 (dl, 3H-5') (Bohlmann et al., 1981b; Shen et al., 2005)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): 60,8 (C-1), 32,5 (C-2), 72,1 (C-3), 141,9 (C-4), 126,2 (C-5), 74,4 (C-6), 48,4 (C-7), 76,4 (C-8), 43,4 (C-9), 58,9 (C-10), 137,5 (C-11), 169,8 (C-12), 124,9 (C-13), 19,8 (C-14), 23,0 (C-15), 166,8 (C-1'), 127,9 (C-2'), 139,0 (C-3'), 12,0 (C-4'), 14,7 (C-5') (Shen et al., 2005).



Eupaeliangolido A (70)

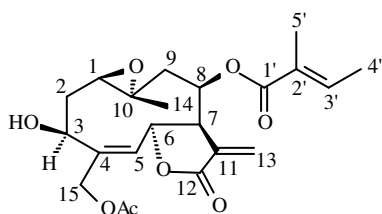
8 β -Tigloiloxi-10 α -hidroxi-3-oxo-6 β H,7 α H-helianga-1E,4Z,11(13)-trien-6,12-olido

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): 6,94 (d, 17,1, H-1), 6,23 (d, 17,1, H-2), 5,85 (d, 9,0, H-5), 5,45 (d, 9,0, H-6), 3,57 (m, H-7), 5,34 (t, 6,0, H-8), 2,52 (dd, 13,9, 6,0, H-9), 1,97 (m, H-9), 6,31 (d, 1,5, H-13), 5,79 (d, 1,5, H-13), 1,50 (s, 3H-14), 1,94 (sl, 3H-15), 6,71 (q, 6,9, H-3'), 1,75 (d, 6,9, 3H-4'), 1,69 (s, 3H-5').

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): 160,6 (C-1), 129,6 (C-2), 197,1 (C-3), 139,1 (C-4), 137,4 (C-5), 76,2 (C-6), 43,3 (C-7), 74,8 (C-8), 48,5 (C-9), 72,0 (C-10), 136,1 (C-11), 169,9 (C-12), 124,7 (C-13), 28,9 (C-14), 19,8 (C-15), 167,0 (C-1'), 127,6 (C-2'), 139,4 (C-3'), 14,6 (C-4'), 12,0 (C-5') (Shen et al., 2005).

Tabela 2. cont.

Esqueleto germacrano do tipo heliangolido

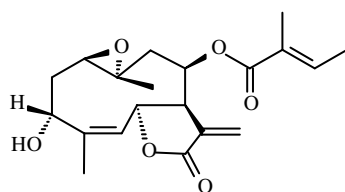


15-Acetoxiheliagina (71)

8 β -Tigloiloxi-3 β -hidroxi-15-acetoxi-1 β ,10 α -epoxi-6 β H,7 α H-helianga-4Z,11(13)-dien-6,12-olido

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): 2,80 (t, 4,3, H-1), 2,49 (t, 4,3, H-2), 1,78 (m, 2H-2), 4,60 (m, H-3), 5,58 (d, 8,5, H-5), 6,10 (m, H-6), 2,90 (m, H-7), 5,19 (sl, H-8), 2,50 (dd, 14,3, 4,2, H-9a), 1,73 (m, H-9b), 6,38 (d, 1,6, H-13a), 5,80 (d, 1,6, H-13b), 1,47 (s, 3H-14), 6,66 (d, 10,5, H-15a), 5,60 (d, 10,5, H-15b), 6,87 (q, 6,5, H-3'), 1,80 (d, 6,5, 3H-4'), 1,53 (s, 3H-5'), 2,11 (s, COCH_3).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): 60,4 (C-1), 33,9 (C-2), 69,2 (C-3), 139,7 (C-4), 129,6 (C-5), 76,2 (C-6), 48,1 (C-7), 73,6 (C-8), 43,6 (C-9), 58,6 (C-10), 136,8 (C-11), 169,4 (C-12), 125,4 (C-13), 19,7 (C-14), 66,7 (C-15), 166,6 (C-1'), 127,7 (C-2'), 139,1 (C-3'), 14,6 (C-4'), 11,2 (C-5'), 170,5 (COCH_3), 20,9 (COCH_3) (Shen et al., 2005).

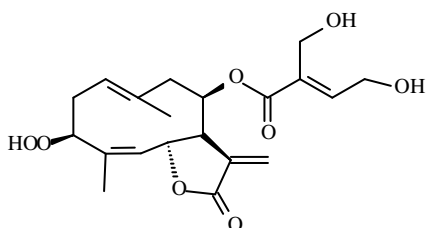


3-epi-Heliagina (72)

8 β -Tigloiloxi-3 α -hidroxi-1 α ,10-epoxi-6 β H,7 α H-helianga-4Z,11(13)-dien-6,12-olido

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): 2,58 (dd, 10,0, 5,5, H-1), 2,37 (ddd, 12,3, 10,0, 5,0, H-2), 1,69 (m, H-2), 4,99 (dd, 12,5, 5,5, H-3), 5,31 (d, 11,0, H-5), 5,59 (dd, 11,0, 2,0, H-6), 2,90 (sl, H-7), 5,20 (t, 3,5, H-8), 2,81 (dd, 15,2, 4,5, H-9a), 1,29 (dd, 15,2, 2,5, H-9b), 6,38 (d, 2,0, H-13a), 5,78 (d, 2,0, H-13b), 1,49 (s, 3H-14), 1,81 (s, 3H-15), 6,84 (dq, 6,5, 1,5, H-3'), 1,80 (d, 6,5, 3H-4'), 1,88 (d, 1,5, 3H-5').

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): 59,4 (C-1), 34,4 (C-2), 66,5 (C-3), 141,7 (C-4), 124,3 (C-5), 72,9 (C-6), 48,7 (C-7), 75,9 (C-8), 43,3 (C-9), 56,9 (C-10), 136,8 (C-11), 169,0 (C-12), 125,2 (C-13), 18,5 (C-14), 17,0 (C-15), 166,4 (C-1'), 127,7 (C-2'), 139,3 (C-3'), 12,0 (C-4'), 14,6 (C-5') (Shen et al., 2005).

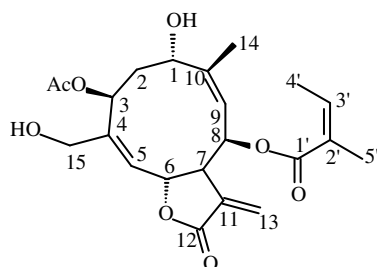
3 β -Peroxi-eucannabinolido (73)

RMN ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$), 300 MHz): 5,28 (sl, H-1), 2,63 (d, H-2a), 2,58 (d, H-2b), 5,28 (d, H-3), 5,24 (dq, H-5), 5,93 (d, H-6), 3,22 (s, H-7), 5,19 (dd, H-8), 2,37 (m, H-9a), 2,73 (m, H-9b), 6,19 (d, H-13a), 5,91 (d, H-13b), 2,10 (s, 3H-14), 1,81 (d, 3H-15), 6,91 (t, H-3') 4,42 (t, 2H-4'), 4,28 (t, 4'-OH), 4,28 (d, 2H-5'), 3,85 (t, 5'-OH).

RMN ^{13}C ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 75 MHz): 127,4 (C-1), 29,9 (C-2), 77,8 (C-3), 139,4 (C-4), 126,1 (C-5), 80,1 (C-6), 48,8 (C-7), 76,2 (C-8), 43,7 (C-9), 136,8 (C-10), 136,4 (C-11), 169,9 (C-12), 124,2 (C-13), 19,7 (C-14), 23,1 (C-15), 166,1 (C-1'), 132,0 (C-2'), 147,1 (C-3'), 56,9 (C-4'), 59,3 (C-5') (Rücker et al., 1997).

Tabela 2. cont.

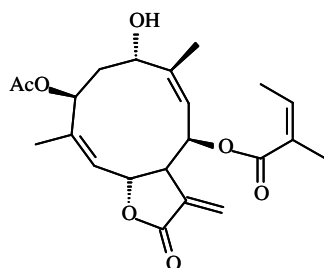
Esqueleto germacrano do tipo heliangolido



Eupacunolina (74)

RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 5,84 (dl, 11,0, 2,0, H-1), 2,67 (ddd, 15,0, 11,0, 2,5, H-2a), 2,46 (ddd, 15,0, 4,5, 2,0, H-2b), 5,81 (dd, 4,5, 2,5, H-3), 6,06 (dl, 11,0 H-5), 6,44 (dd, 11,0, 8,5, H-6), 3,32 (m, H-7), 6,32 (m, H-8), 5,50 (dd, 6,0, 1,0, H-9), 6,44 (d, 3,5, H-13a), 5,71 (d, 3,0, H-13b), 1,92 (s, 3H-14), 4,48 (s, 2H-15), 5,94 (q, 7,0, 1,5, H-3'), 1,96 (dd, 7,0, 1,5, 3H-4'), 2,01 (s, 3H-5'), 2,13 (s, COCH_3).

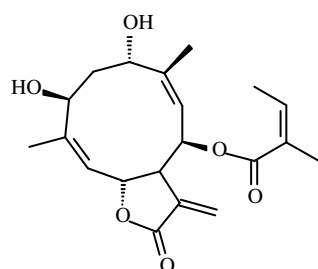
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 67,9 MHz): 65,1 (C-1), 33,7 (C-2), 70,8 (C-3), 142,3 (C-4), 126,6 (C-5), 74,3 (C-6), 47,6 (C-7), 67,8 (C-8), 123,3 (C-9), 141,6 (C-10), 134,4 (C-11), 169,0 (C-12), 122,3 (C-13), 17,4 (C-14), 65,1 (C-15), 166,1 (C-1'), 126,6 (C-2'), 140,9 (C-3'), 20,4 (C-4'), 15,5 (C-5'), 169,9 (COCH_3), 21,1 (COCH_3) (Herz et al., 1981b).



Eupacunina (75)

RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 5,33[#] (m, H-1), 2,20 (m, H-2), 5,33[#] (m, H-3), 5,26 (dl, 10,0, 1,0, H-5), 5,98 (dd, 10,0, 9,0, H-6), 2,88 (m, H-7), 5,89 (dl, 6,0, H-8), 5,41 (dl, 6,0, H-9), 6,33 (d, 3,5, H-13a), 5,58 (d, 3,0, H-13b), 1,73 (s, 3,0, 3H-14), 1,84 (s, 3H-15), 6,23 (ql, 7,0, H-3'), 2,03 (dq, 7,0, 1,0, 3H-4'), 1,96 (s, 3H-5'), 2,11 (COCH_3).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 67,9 MHz): 65,2 (C-1), 32,4 (C-2), 73,2 (C-3), 139,2 (C-4), 126,1 (C-5), 74,3 (C-6), 47,5 (C-7), 67,8 (C-8), 123,3 (C-9), 141,6 (C-10), 134,6 (C-11), 168,9 (C-12), 121,9 (C-13), 17,5 (C-14), 23,4 (C-15), 166,0 (C-1'), 126,4 (C-2'), 141,2 (C-3'), 20,4 (C-4'), 16,0 (C-5'), 169,2 (COCH_3), 21,1 (COCH_3) (Herz et al., 1981b).



Desacetileupacunina (76)

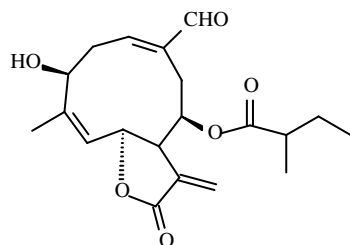
RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 5,41 (dd, 11,0, 1,5, H-1), 2,18 (ddd, 15,0, 11,0, 2,5, H-2a), 2,0 (H-2b), 4,51 (m, H-3), 5,31 (dl, 10,5, H-5), 6,51 (t, 10,5, H-6), 2,88 (m, H-7), 5,89 (dl, 5,5, H-8), 5,37 (dd, 5,5, 1,0, H-9), 6,30 (d, 3,5, H-13a), 5,56 (d, 3,0, H-13b), 1,77 (s, 3,0, 3H-14), 1,79 (s, 3H-15), 6,18 (qq, 1,1, H-3'), 2,04 (dd, 7,0, 1,0, 3H-4'), 1,99 (s, 3H-5').

RMN ^{13}C (CDSO-d_6 , 67,9 MHz): 62,9 (C-1), 35,8 (C-2), 71,4 (C-3), 141,6 (C-4), 125,1 (C-5), 74,2 (C-6), 46,9 (C-7), 67,2 (C-8), 121,3 (C-9), 142,4 (C-10), 135,9 (C-11), 168,7 (C-12), 120,0 (C-13), 17,6 (C-14), 23,0 (C-15), 165,6 (C-1'), 127,3 (C-2'), 137,7 (C-3'), 20,1 (C-4'), 15,4 (C-5') (Herz et al., 1981b).

[#]Sinais parcialmente obscurecidos

Tabela 2. cont.

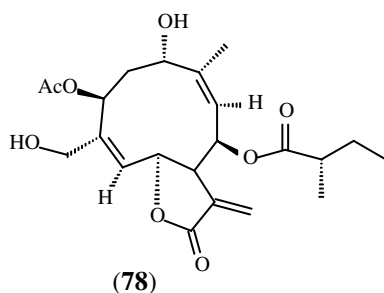
Esqueleto germacrano do tipo heliangolido



Eupachifolina A (77)

RMN ^1H (CDCl_3 , 99,6 MHz): 6,50 (t, 8,0, H-1), 3,06 (dd, 8,0, 7,0, 2H-2), 4,58 (t, 7,0, H-3), 5,18 (dd, 10,0, 1,5, H-5), 6,02 (dd, 10,0, 3,5, H-6), 2,58 (m, H-7), 5,76 (m, H-8), 2,85 (m, 2H-9), 6,28 (d, 2,5, H-13a), 5,65 (d, 2,0, H-13b), 9,45 (d, 0,73, 3H-14), 1,79 (d, 1,5, 3H-15), 2,34 (st, 7,0, H-2'), 1,54 (m, 2H-3'), 0,84 (t, 7,0, 3H-4'), 1,08 (d, 7,0, 3H-5').

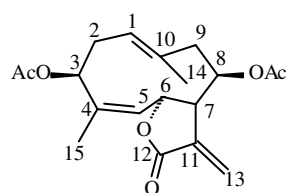
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 25,05 MHz): 150,1 (C-1), 35,8 (C-2), 72,7 (C-3), 141,9 (C-4), 127,8 (C-5), 73,0 (C-6), 47,0 (C-7), 73,0 (C-8), 28,2 (C-9), 137,8 (C-10), 135,2 (C-11), 175,1 (C-12), 123,9 (C-13), 194,4 (C-14), 24,5 (C-15), 169,4 (C-1'), 41,0 (C-2'), 26,4 (C-3'), 11,5 (C-4'), 16,6 (C-5') (Ito et al., 1979a).



(78)

RMN ^1H ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 270 MHz): 5,80 (dl, 11,0, 2,0, H-1), 2,64 (m, 15,0, 4,5, 2,0 H-2a), 2,45 (m, 15,0, 11,0, 3,0, H-2b), 5,80 (dl, 4,5, 3,0, H-3), 6,03 (dl, 11,0, H-5), 6,43 (dd, 11,0, 9,0, H-6), 3,32 (m, 9,0, 2,0, 3,0, 3,0, H-7), 6,29 (dl, 6,0, 2,0, H-8), 5,44 (dl, 6,0, H-9), 6,45 (d, 3,0, H-13a), 5,72 (d, 3,0, H-13b), 1,90 (s, 3H-14), 4,47 (s, 3H-15), 2,46 (m, H-2'), 1,72 (m, H-3'a), 1,43 (m, H-3'b), 0,81 (t, 3H-4'), 1,23 (d, 3H-5'), 2,16 (s, COCH_3).

RMN ^{13}C (CD_3OD , 67,9 MHz): 65,8 (C-1), 35,4 (C-2), 72,4 (C-3), 141,5 (C-4), 125,9 (C-5), 75,8 (C-6), 49,8 (C-7), 69,1 (C-8), 124,0 (C-9), 142,5 (C-10), 136,3 (C-11), 170,9 (C-12), 122,9 (C-13), 19,9 (C-14), 65,3 (C-15), 175,9 (C-1'), 42,7 (C-2'), 27,4 (C-3'), 10,8 (C-4'), 17,7 (C-5'), 170,9 (C-1''), 21,7 (C-2'') (Herz et al., 1978b; Herz et al., 1979b; Herz, et al., 1981).

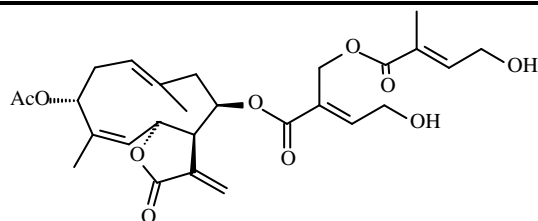


Acetate de heliangolido hiidorilactona C (79)

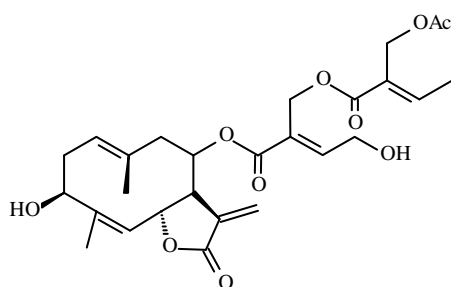
RMN ^1H (CDCl_3 , 60 MHz): 5,82 (dd, 10,0, 3,0, H-6), 6,37 (d, 2,0, H-13a), 5,75 (d, 2,0, H-13b), 1,80 (sl, 3H-14), 1,80 (sl, 3H-15), 2,00 e 2,09 (s, COCH_3). (Takahashi et al., 1978; Fang e Mabry, 1988).

Tabela 2. cont.

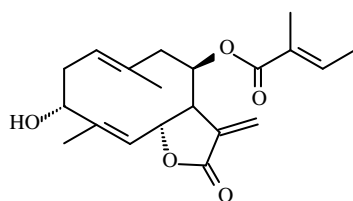
Esqueleto germacrano do tipo heliangolido

5'-Tigloiloxieupaformosana (**80**)

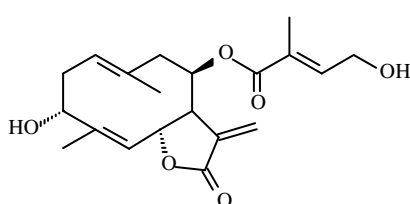
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 200 MHz): 5,08 (tl, 7,8, H-1), 2,11 ($m^\#$, H-2a), 2,64 ($m^\#$, H-2b), 5,58 (dd, 11,6, 5,0, H-3), 5,25 $^\#$ (H-5, H-6), 3,00 (sl, H-7), 5,25 $^\#$ (H-8), 2,68 (dd $^\#$, 14,2, 3,2, H-9a), 2,40 (dd, 14,2, 3,2, H-9b), 6,38 (d, 2,3, H-13a), 5,78 (d, 2,0, H-13b), 1,80 (sl, 3H-14), 1,89 (sl, 3H-15), 6,99 (t, 5,8, H-3'), 4,49 (tl, 5,8, 2H-4'), 4,98 (sl, 2H-5'), 6,85 (qq, 6,5, 1,9, H-3''), 1,78 (dd, 6,5, 1,0, 2H-4''), 1,80 (sl, 3H-5''), 2,11 $^\#$ (COCH $_3$) (Miski et al., 1987; Fang e Mabry, 1988).

Desacetil-24-desoxiprovincialin-25-O-acetato (**81**)

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 5,22 (m, H-1), 4,51 (t, 3,5, H-3), 5,22 (dl, 10,5, H-5), 6,37 (d, 10,5, H-6), 2,96 (sl, 2,5, 2,0, H-7), 5,22 (m, 3,5, 3,0, H-8), 2,78 (dd, 14,5, 3,5, H-9a), 2,41 (dd, 14,5, 3,0, H-9b), 6,34 (d, 2,5, H-13a), 5,76 (d, 2,0, H-13b), 1,74 (sl, 3H-14), 1,74 (sl, 3H-15), 7,06 (tl, 6,0, H-3'), 4,46 (d, 6,0, 2H-4'), 4,97 (d, 12,0, H-5'a), 4,90 (d, 12,0, H-5'b), 7,12 (q, 7,0, H-3''), 1,93 (d, 7,0, 3H-4''), 4,83 (sl, 2H-5''), 2,03 (s, COCH $_3$) (Tamayo-Castillo et al., 1988).

Diacetil eupafornin-8-O-tiglatto (**82**)

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 5,10 (tl, ~7,0, H-1), 2,66 (m, 11,0, ~7,0, 5,0, H-2a), 2,14 (m, 11,0, ~7,0, 5,0, H-2b), 4,72 (dd, 5,0, H-3), 5,27 (dl, ~10,0, H-5), 5,21 (dl, ~10,0, ~2,0, H-6), 2,97 (dl, 2,5, 2,0, ~2,0, ~1,0, H-7), 5,24 (ddl, ~3,0, ~1,0, H-8), 2,72 (dd, 14,0, ~3,0, H-9a), 2,39 (dd, 14,0, 3,0, H-9b), 6,28 (d, 2,5, H-13a), 5,77 (d, 2,0, H-13b), 1,82 (sl, 3H-14), 1,82 (sl, 3H-15), 6,84 (qq, 11,0, H-3'), 1,82 (sl, 3H-4')

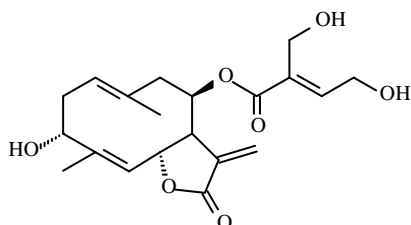
Diacetileupaformin-8-O-[4'-hidroxitiglatto] (**83**)

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 5,08 (tl, ~7,0, H-1), 2,68 (m, 11,0, ~7,0, 5,0, H-2a), 2,11 (m, 11,0, ~7,0, 5,0, H-2b), 4,69 (dd, 5,0, H-3), 5,26 (dl, ~10,0, H-5), 5,18 (dl, ~10,0, ~2,0, H-6), 2,96 (sl, 2,5, 2,0, ~2,0, ~1,0, H-7), 5,23 (ddl, ~3,0, ~1,0, H-8), 2,68 (dd, 14,0, ~3,0, H-9a), 2,38 (dd, 14,0, 3,0, H-9b), 6,35 (d, 2,5, H-13a), 5,74 (d, 2,0, H-13b), 1,76 (sl, 3H-14), 1,76 (3H-15), 6,77 (tl, 11,0, H-3'), 4,32 (dl, 2H-4'), 1,76 (sl, 3H-5') (Boeker et al., 1986).

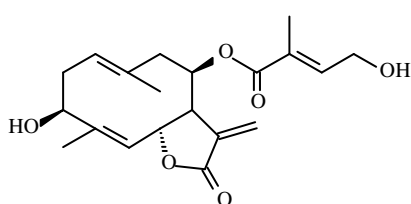
 $^\#$ Sinais parcialmente obscurecidos

Tabela 2. cont.

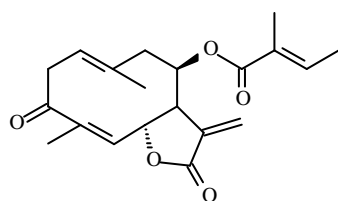
Esqueleto germacrano do tipo heliangolido

Diacetileupaformin-8-O-[4',5'-di-hidroxitiglato] (**84**)

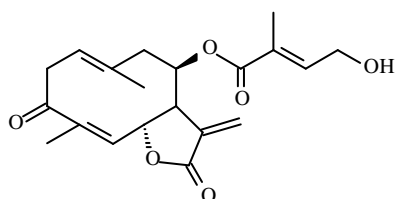
RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 5,07 (tl, $\sim 7,0$, H-1), 2,61 (m, 11,0, $\sim 7,0$, 5,0, H-2a), 2,05 (m, 11,0, $\sim 7,0$, 5,0, H-2b), 4,67 (dd, 5,0, H-3), 5,28 (dl, $\sim 10,0$, H-5), 5,16 (dl, $\sim 10,0$, $\sim 2,0$, H-6), 2,97 (sl, 2,5, 2,0, $\sim 2,0$, $\sim 1,0$, H-7), 5,23 (ddl, $\sim 3,0$, $\sim 1,0$, H-8), 2,70 (dl, 14,0, $\sim 3,0$, H-9a), 2,38 (dl, 14,0, 3,0, H-9b), 6,35 (d, 2,5, H-13a), 5,75 (d, 2,0, H-13b), 1,76 (sl, 3H-14), 1,76 (3H-15), 6,90 (tl, 11,0, H-3'), 4,42 (dl, 2H-4'), 4,33 (sl, 2H-5') (Boeker et al., 1986).

Diacetil cromolaenido (**85**)

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 5,21 (m, $\sim 7,0$, H-1), 2,67 (m, 11,0, $\sim 7,0$, 5,0, $\sim 3,0$, H-2a), 2,19 (m, 11,0, $\sim 7,0$, 5,0, $\sim 3,0$, H-2b), 4,52 (t, 5,0, $\sim 3,0$, H-3), 5,23 (dl, $\sim 10,0$, H-5), 6,38 (dl, $\sim 10,0$, $\sim 2,0$, H-6), 2,95 (sl, 2,5, 2,0, $\sim 2,0$, $\sim 1,0$, H-7), 5,23 (ddl, $\sim 3,0$, $\sim 1,0$, H-8), 2,73 (ddl, 14,0, $\sim 3,0$, H-9a), 2,39 (dl, 14,0, 3,0, H-9b), 6,32 (d, 2,5, H-13a), 5,72 (d, 2,0, H-13b), 1,70 (sl, 3H-14), 1,76 (sl, 3H-15), 6,77 (tl, 11,0, H-3'), 4,29 (dl, 2H-4'), 1,76 (sl, 3H-5') (Boeker et al., 1986).

Diacetoxi-3-oxo-eupaformina tiglato (**86**)

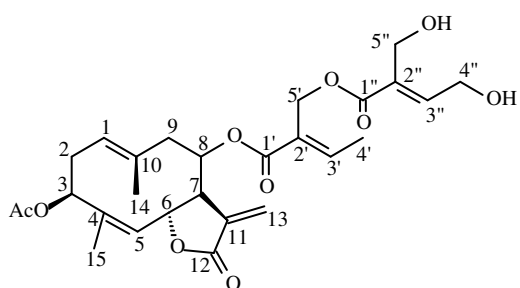
RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 5,36 (tl, 8,5, $\sim 7,0$, H-1), 3,22 (d, $\sim 7,0$, 2H-2), 5,20 (dq, 11,0, $\sim 10,0$, 1,5, H-5), 4,71 (dd, 11,0, $\sim 10,0$, $\sim 2,0$, 1,7, H-6), 3,01 (dddd, 2,5, 2,0, 1,7, $\sim 1,0$, H-7), 5,23 (tl, $\sim 3,0$, 3,0, $\sim 1,0$, H-8), 2,73 (dd, 14,0, $\sim 3,0$, 3,0, H-9a), 2,47 (dd, 14,0, 3,0, H-9b), 6,35 (d, 2,5, 2,0, H-13a), 5,75 (d, 2,0, 1,7, H-13b), 1,70 (sl, 3H-14), 1,89 (d, 1,5, 3H-15), 6,79 (qq, 11,0, H-3'), 1,75 (dq, 3H-4'), 1,74 (dq, 3H-5'), 2,07 (COCH_3) (Boeker et al., 1986).

Diacetoxi-3-oxo-cromolaenido (**87**)

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 5,36 (tl, 8,5, $\sim 7,0$, H-1), 3,22 (d, $\sim 7,0$, 2H-2), 5,20 (dq, 11,0, $\sim 10,0$, 1,5, H-5), 4,72 (dd, 11,0, $\sim 10,0$, $\sim 2,0$, 1,7, H-6), 3,02 (dddd, 2,5, 2,0, 1,7, $\sim 1,0$, H-7), 5,24 (tl, $\sim 3,0$, 3,0, $\sim 1,0$, H-8), 2,73 (dd, 14,0, $\sim 3,0$, 3,0, H-9a), 2,49 (dd, 14,0, 3,0, H-9b), 6,36 (d, 2,5, 2,0, H-13a), 5,76 (d, 2,0, 1,7, H-13b), 1,70 (sl, 3H-14), 1,87 (d, 1,5, 3H-15), 6,75 (tq, 11,0, H-3'), 4,31 (dl, 2H-4'), 1,75 (dt, 3H-5') (Boeker et al., 1986).

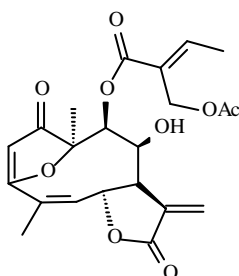
Tabela 2. cont.

Esqueleto germacrano do tipo heliangolido



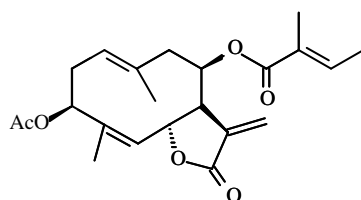
4'-Desoxi-4''-hidroxiprovincialina (88)

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 5,19 (dl, $\sim 10,0$, H-1), 2,70 (m, $\sim 10,0$, H-2a), 2,28 (m, $\sim 10,0$, H-2b) 5,28 (sl, H-3), 5,17 (dq, 11,0, 1,5, H-5), 5,89 (dl, 11,0, $\sim 1,5$, H-6), 2,98 (sl, $\sim 2,5$, 2,3, 1,8, $\sim 1,5$, H-7), 5,24 (t, $\sim 2,5$, H-8), 2,73 (dl, 14,0, H-9a), 2,46 (dl, 14,0, H-9b) 6,24 (d, 2,3, H-13a), 5,76 (d, 1,8, H-13b) 1,75 (sl, 3H-14), 1,80 (sl, 1,5, 3H-15), 6,95 (q, 7,0, H-3'), 1,88 (d, 3H-4'), 4,98 (d, 12,0, H-5'a), 4,86 (d, 12,0, H-5'b), 7,00 (tl, 6,0, H-3''), 4,43 (dd, 15,0, 6,0, H-4''a), 4,30 (dd, 15,0, 6,0, H-4''b), 4,18 (sl, 2H-5''), 2,09 (s, COCH_3) (Bohlmann et al., 1985b; Tamayo-Castillo et al., 1988).



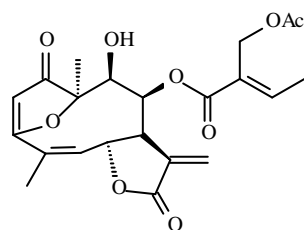
9β-(5'-acetoxisarracinoiloxi)-atripliolido (89)

RMN ^1H (CDCl_3 , 60 MHz): 5,60 (s, H-2), 6,0 (m, 3,0, H-5), 5,75 (m, H-6), 3,45 (m, 3,0, 3,0, H-7), 4,15 (m, 3,0, H-8), 5,28 (m, 3,0, H-9), 6,35 (d, 3,0, H-13a), 5,68 (d, 3,0, H-13b), 1,46 (s, 3H-14), 2,03 (d, 3,0, 3H-15), 7,32 (q, 7,0, H-3'), 2,00 (d, 7,0, 3H-4'), 5,20 (d, 12,0, H-5a'), 4,83 (d, 12,0, H-5'b), 2,03 (s, COCH_3), 3,45 (m, OH) (Triana, 1984).



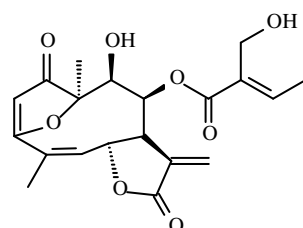
3β-Acetoxy-8β-tigloiloxiheliangolido (90)

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 5,21 (m, H-1), 2,73 (m, $\sim 3,0$, H-2a), 2,29 (m, $\sim 3,0$, H-2), 5,26 (t, $\sim 3,0$, H-3), 5,21 (dq, 11,0, 1,5, H-5), 5,92 (dl, 11,0, H-6), 2,96 (sl, 2,5, 2,0, H-7), 5,20 (m, H-8), 2,75 (dl, 15,0, H-9a), 2,41 (dl, 15,0, H-9b), 6,35 (d, 2,5, 2,0, H-13a), 5,75 (d, 2,5, 2,0, H-13b), 1,75 (sl, 3H-14), 1,78 (sl, 3,0, 3H-15), 6,84 (ql, 7,0, H-3'), 1,80 (sl, 7,0, 3H-4'), 1,74 (sl, 1,5, 3H-5'), 2,07 (s, COCH_3) (Jakupovic et al., 1986b; Zdero e Bohlmann, 1987).



Acetato de 5'-O-conoprasiolido (91)

RMN ^1H (CDCl_3 , 60 MHz): 5,64 (s, H-2), 5,98 (dq, 4,0, 1,7, H-5), 5,10 (ddq, 4,0, 4,0, 1,7, H-6), 3,66 (dddd, 4,0, 2,8, 2,6, $\sim 1,5$, H-7), 5,20 (dd, 3,0, $\sim 1,5$, H-8), 4,19 (m, 3,0, H-9), 6,36 (d, 2,8, H-13a), 5,73 (d, 2,6, H-13b), 1,68 (s, 3H-14), 2,07 (dd, 1,7, 1,7, 3H-15), 7,10 (q, 7,5, H-3'), 1,97 (d, 7,5, 3H-4'), 4,86 (d, 12,0, H-5a'), 4,71 (d, 12,0, H-5'b), 2,03 (s, COCH_3), 4,19 (m, OH) (Bohlmann et al., 1980a; Triana, 1984).

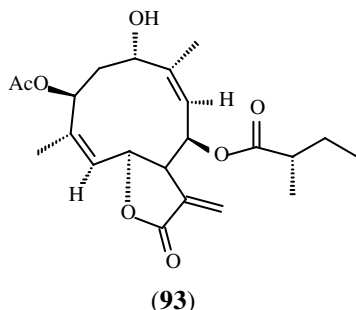


Conoprasiolido (92)

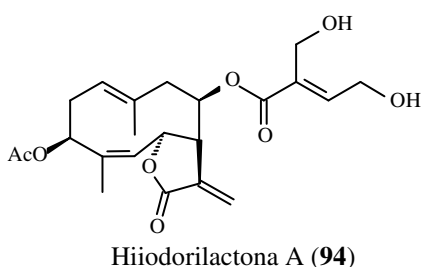
RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 5,68 (s, H-2), 5,98 (dq, 4,0, 1,7, H-5), 5,03 (ddq, 4,0, 4,0, 1,7, H-6), 3,65 (dddd, 4,0, 2,8, 2,6, $\sim 1,5$, H-7), 5,07 (dd, 3,0, 1,5, H-8), 4,19 (m, 3,0, H-9), 6,37 (d, 2,8, H-13a), 5,70 (d, 2,6, H-13b), 1,67 (s, 3H-14), 2,06 (dd, 1,7, 1,7, 3H-15), 6,98 (q, 7,5, H-3'), 1,93 (d, 7,5, 3 H-4'), 4,27 (d, 12,0, 2H-5'), 4,08 (d, 5,5, OH) (Bohlmann et al., 1980a).

Tabela 2. cont.

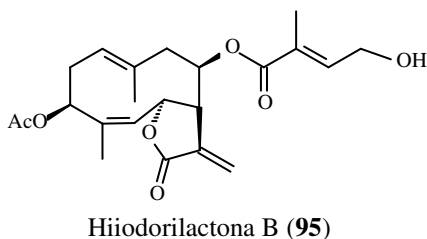
Esqueleto germacrano do tipo heliangolido



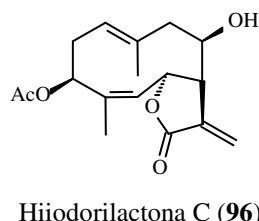
RMN ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ 270 MHz): 5,34 (m, H-1), 2,27 (m, H-2a), 1,92 (m, H-2b), 5,25 (dd, H-3), 5,34 (m, H-5), 5,97 (dd, H-6), 3,05 (m, H-7), 5,34 (m, H-8), 5,34 (m, H-9), 6,14 (d, H-13a), 5,55 (d, H-13b), 1,69 (s, 3H-14), 1,80 (s, 3H-15), 2,46 (m, H-2'), 1,72 (m, H-3'a), 1,43 (m, H-3'b), 0,81 (t, 3H-4'), 1,23 (d, 3H-5'), 2,1 (COCH₃) (Herz et al., 1978b; Herz et al., 1979b).



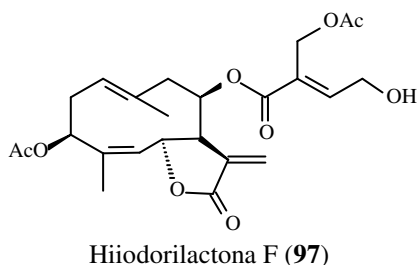
RMN ^1H (CDCl_3 , 60 MHz): 5,25 (m, H-1); 5,25 (m, H-2a, H-3, H-5); 5,95 (dl, 11,0 e 2,3, H-6), 3,01 (sl, H-7); 5,25 (m, H-8); 2,75 (dl, 14,0, H-9a); 2,45 (dl, 14,0, H-9b); 6,34 (d, 2,5, H-13a), 5,80 (d, 2,0, H-13b), 1,80 (sl, 1,78, 3H-14), 1,82 (sl, 3H-15), 6,91 (t, 6,0, H-3'), 4,38 (dl, 6,0, 2H-4'), 4,31 (sl, 2H-5'), 2,12 (s, COCH₃) (Takahashi et al., 1978b; Boeker et al., 1986; Bohlmann et al., 1978c; Zdero e Bohlmann, 1987; Rucker et al., 1997).



RMN ^1H (CDCl_3 , 60 MHz): 5,98 (dd, 11,5 e 2,0, H-6), 6,36 (d, 2,0, H-13a), 5,79 (d, 2,0, H-13b), 1,80 (s, 3H-14), 1,80 (s, 3H-15), 6,81 (t, 6,0, H-3'), 4,31 (d, 6,0, 2H-4'), 1,80 (s, 2H-5'), 2,10 (s, COCH₃) (Takahashi et al., 1978b; Takahashi et al., 1979b; Boeker et al., 1986; Zdero e Bohlmann, 1987)



RMN ^1H (CDCl_3 , 60 MHz): 5,86 (dd, 11,0 e 2,0, H-6), 4,20 (m, H-8), 6,38 (d, 2,0, H-13a), 5,70 (d, 2,0, H-13b), 1,80 (d, 1,5, 3H-14), 1,90 (d, 1,5, 3H-15), 2,07 (s, COCH₃) (Takahashi et al., 1978b; Bohlmann et al., 1985b; Tamayo-Castillo et al., 1988).

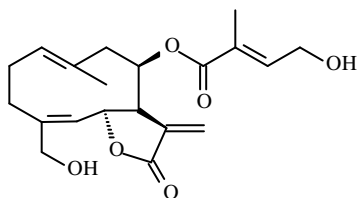


RMN ^1H (CDCl_3 , 60 MHz): 5,94 (d, 10,0, 3,0, H-6), 6,35 (d, 3,0, H-13a), 5,78 (d, 3,0, H-13b), 1,80 (s, 3H-14, 3H-15), 7,02 (t, 6,0, H-3'), 4,42 (d, 6,0, 2H-4'), 4,82 (s, 2H-5'), 2,10 (s, COCH₃), 2,04 (s, COCH₃) (Takahashi et al., 1979b; Takahashi et al., 1979c).

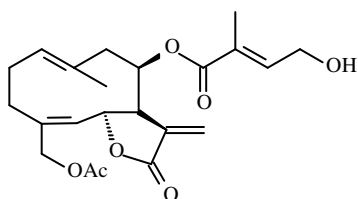
[1(10)*E*,4*Z*]-3 β -Acetoxi-8 β [(*E*)-2-acetoxi-metil-4-hidroxi-2-butenoiloxi]-6 β H,7 α H-germacra-1(10),4,11(13)-trien-12,6-olido

Tabela 2. cont.

Esqueleto germacrano do tipo heliangolido

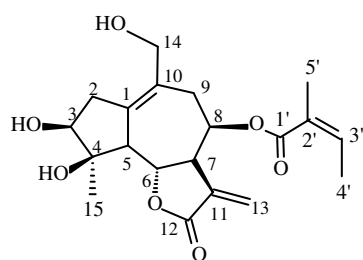
14-Hidroxi-8β-[4-hidroxitiglinoiloxi]-4.5-*cis*-costunolido (**98**)

RMN ¹H (CDCl₃, 270 MHz): 5,25 (dl, H-1), 2,10 (m, H-2β), 2,43 (m, H-3β), 5,28 (dl, 10,0, H-5), 5,50 (dl, 10,0, ~1,0, H-6), 2,99 (sl, ~1,0, H-7), 5,25 (dl, ~1,2, H-8), 2,70 (dd, ~1,2, H-9a), 2,43 (dd, H-9b), 6,36 (d, H-13a), 5,79 (d, H-13b), 4,13 (sl, 3H-14), 1,76 (sl, 2H-15), 6,80 (tq, H-3'), 4,34 (dl, 2H-4'), 1,80 (dt, 0 3H-5') (Bohlmann et al., 1977).

14-Acetoxy-8β-[4-hidroxitiglinoiloxi]-4.5 *cis*-costunolido (**99**)

RMN ¹H (CDCl₃, 270 MHz): 5,24 (dd, H-1), 2,10 (m, H-2β), 2,45 (m, H-3β), 5,24 (dl, 10,0, H-5), 5,44 (dl, 10,0, ~1,0, H-6), 3,00 (sl, ~1,0, H-7), 5,25 (m, ~1,2, H-8), 2,73 (dd, ~1,2, H-9a), 2,47 (dd, H-9b), 6,38 (d, H-13a), 5,79 (d, H-13b), 4,58 (sl, 3H-14), 1,77 (sl, 2H-15), 6,81 (tq, H-3'), 4,36 (dq, 2H-4'), 1,86 (dt, 3H-5'), 2,11 (s, COCH₃) (Bohlmann et al., 1977).

Esqueleto guaiano

Eupachinilido A (**100**)

8β-Angeliloxi-3β,4β-14-tri-hidroxi-5αH,6βH,7αH-guai-1(10),11(13)-dien-6,12-olido

RMN ¹H (CDCl₃): 2,91 (dl, 11,0, H-2), 2,54 (dl, 16,4, H-2), 3,87 (d, 3,8, H-3), 2,88 (d, 9,2, H-5), 4,40 (t, 10,5, H-6), 3,13 (dd, 10,5, 1,6, H-7), 5,70 (d, 5,9, H-8), 2,98 (dd, 15,6, 5,9, H-9a), 2,45 (d, 15,6, H-9b), 6,24 (d, 3,1, H-13a), 5,57 (d, 2,8, H-13b), 4,18 (d, 11,5, H-14a), 3,75 (d, 11,5, H-14b), 1,59 (s, 3H-15), 6,06 (dq, 7,2, 1,0, H-3'), 1,89 (dd, 7,2, 1,0, 3H-4'), 1,78 (3H, s, 3H-5').

RMN ¹³C (CDCl₃): 141,3 (C-1), 38,0 (C-2), 78,7 (C-3), 82,6 (C-4), 54,6 (C-5), 76,8 (C-6), 54,5 (C-7), 65,2 (C-8), 34,3 (C-9), 130,0 (C-10), 135,0 (C-11), 170,0 (C-12), 120,7 (C-13), 65,9 (C-14), 23,8 (C-15), 167,1 (C-1'), 127,4 (C-2'), 138,9 (C-3'), 15,8 (C-4'), 20,6 (C-5') (Yang et al., 2004).

Tabela 2. cont.

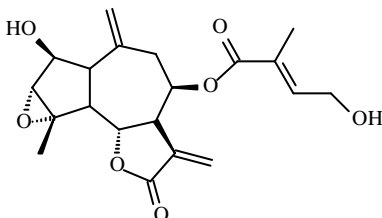
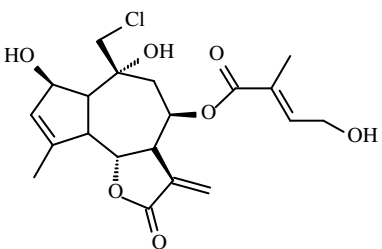
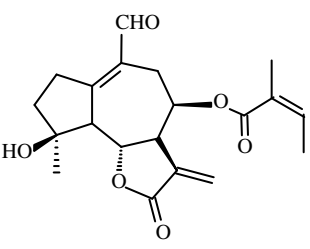
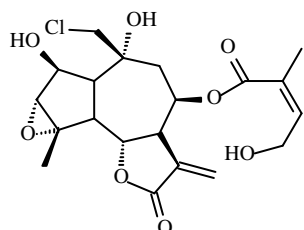
Esqueleto guaiano	
 <p style="text-align: center;">Eupachinilido B (101)</p> <p style="text-align: center;">8β-(4'-Hidroxitigiloxi)-3α,4α-epoxi-2β-hidroxi-1αH,5αH,6βH,7αH-guai-1(10),11(13)-dien-6,12-olido</p>	<p>RMN ¹H (CDCl₃): 2,95 (dd, 9,5, 5,2, H-1), 4,31 (dl, 5,5, H-2), 3,33 (sl, H-3), 2,32 (dd, 11,3, 8,7, H-5), 4,81 (dd, 11,3, 8,2, H-6), 3,15 (m, H-7), 5,44 (m, H-8), 2,89 (dl, 7,2, 2H-9), 6,27 (d, 3,5, H-13a), 5,48 (d, 3,1, H-13b), 5,05 (d, 1,4, H-14a), 5,03 (sl, H-14b), 1,65 (s, 3H-15), 6,68 (tl, 6,0, H-3'), 4,29 (dd, 6,0, 0,9, 2H-4'), 1,76 (d, 1,1, 3H-5').</p> <p>RMN ¹³C (CDCl₃): 51,5 (C-1), 75,9 (C-2), 65,1 (C-3), 66,2 (C-4), 49,5 (C-5), 77,2 (C-6), 48,2 (C-7), 68,7 (C-8), 37,5 (C-9), 140,5 (C-10), 133,9 (C-11), 169,5 (C-12), 122,7 (C-13), 120,4 (C-14), 18,3 (C-15), 166,8 (C-1'), 127,7 (C-2'), 141,2 (C-3'), 59,5 (C-4'), 12,7 (C-5') (Yang et al., 2004).</p>
 <p style="text-align: center;">Eupachinilido C (102)</p>	<p>RMN ¹H (CDCl₃): 2,50 (t, 6,1, H-1), 4,54 (m, H-2), 5,73 (sl, H-3), 2,73 (dd, 10,6, 7,3, H-5), 4,68 (dd, 10,6, 8,5, H-6), 4,01 (m, H-7), 5,67 (m, H-8), 2,55 (dd, 14,7, 8,3, H-9a), 2,39 (ddd, 14,7, 8,4, 1,5, H-9b), 6,18 (d, 3,6, H-13a), 5,45 (d, 3,3, H-13b), 3,87 (d, 11,7, H-14a), 3,64 (d, 11,7, H-14b), 2,00 (s, H-15), 6,69 (tl, 5,9, H-3'), 4,21 (dl, 5,9, 2H-4'), 1,74 (d, 1,4, 3H-5').</p> <p>RMN ¹³C (CD₃OD): 56,5 (C-1), 76,0 (C-2), 130,9 (C-3), 150,1 (C-4), 53,3 (C-5), 84,3 (C-6), 49,1 (C-7), 69,1 (C-8), 37,6 (C-9), 75,0 (C-10), 137,2 (C-11), 172,0 (C-12), 122,6 (C-13), 55,9 (C-14), 18,7 (C-15), 168,7 (C-1'), 129,1 (C-2'), 143,5 (C-3'), 60,2 (C-4'), 13,2 (C-5') (Yang et al., 2004).</p>
 <p style="text-align: center;">Eupachinilido D (103)</p> <p style="text-align: center;">8β-Angeliloxi-4α-hidroxi-14-oxo-5αH,6βH,7αH-guai-2,10(14),11(13)-trien-6,12-olido</p>	<p>RMN ¹H (CDCl₃): 7,10 (d, 5,8, H-2), 6,59 (dd, 5,8, 0,7, H-3), 3,41 (dd, 11,3, 2,2, H-5), 4,56 (t, 10,8, H-6), 3,19 (m, H-7), 5,91 (dl, 4,8, H-8), 3,76 (dd, 16,7, 5,1, H-9a), 2,21 (dl, 6,6, H-9b), 6,30 (d, 3,3, H-13a), 5,73 (d, 3,0, H-13b), 10,09 (s, H-14), 1,57 (s, 3H-15), 6,03 (ql, 7,2, H-3'), 1,85 (dl, 7,3, 3H-4'), 1,72 (sl, 3H-5').</p> <p>RMN ¹³C (CDCl₃): 160,5 (C-1), 125,8 (C-2), 151,4 (C-3), 82,6 (C-4), 61,6 (C-5), 76,2 (C-6), 53,0 (C-7), 63,6 (C-8), 29,1 (C-9), 128,6 (C-10), 134,7 (C-11), 168,6 (C-12), 121,7 (C-13), 190,1 (C-14), 25,3 (C-15), 166,4 (C-1'), 127,1 (C-2'), 139,0 (C-3'), 15,9 (C-4'), 20,4 (C-5') (Yang et al., 2004).</p>

Tabela 2. cont.

Esqueleto guaiano

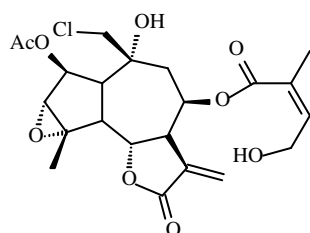


Eupachinilideo E (104)

8 β -(4'-Hidroxitiglioxi)-14-cloro-3 α ,4 α -epoxi-2 β ,10 α -dihidroxi-1 α H,5 α H,6 β H,7 α H-guai-11(13)-eno-6,12-olido

RMN ^1H (CDCl_3): 2,31 (m, H-1), 4,17 (dl, 4,8, H-2), 3,23 (s, H-3), 2,47 (dd, 11,5, 8,0, H-5), 4,76 (dd, 11,5, 8,8, H-6), 3,96 (m, H-7), 5,54 (m, H-8), 2,47 (dd, 14,3, 8,8, H-9a), 2,32 (m, H-9b), 6,17 (d, 4,0, H-13a), 5,38 (d, 3,3, H-13b), 3,65 (d, 11,4, H-14a), 3,52 (d, 11,4, H-14b), 1,63 (s, 3H-15), 6,62 (tl, 5,9, H-3'), 4,19 (dd, 5,9 e 1,1, 2H-4'), 1,68 (d, 1,1, 3H-5').

RMN ^{13}C ($\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$): 48,3 (C-1), 70,8 (C-2), 64,0 (C-3), 65,6 (C-4), 49,6 (C-5), 77,5 (C-6), 47,3 (C-7), 67,1 (C-8), 35,8 (C-9), 73,1 (C-10), 134,5 (C-11), 170,0 (C-12), 121,6 (C-13), 54,9 (C-14), 18,8 (C-15), 167,0 (C-1'), 127,2 (C-2'), 141,6 (C-3'), 58,9 (C-4'), 12,3 (C-5') (Yang et al., 2004).

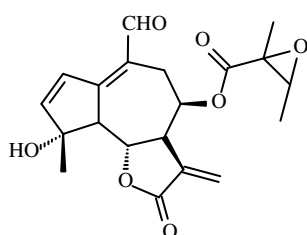


Eupachinilido F (105)

8 β -(4'-Hidroxitiglioxi)-2 β -acetoxi-14-cloro-3 α ,4 α -epoxi-2 β ,10 α -hidroxi-1 α H,5 α H,6 β H,7 α H-guai-11(13)-eno-6,12-olido

RMN ^1H (CDCl_3): 2,64 (dl, 8,8, H-1), 5,29 (dl, 3,2, H-2), 3,37 (d, 1,0, H-3), 2,67 (d, 9,1, H-5), 4,69 (dd, 10,7, 8,8, H-6), 4,00 (m, H-7), 5,67 (d, 9,1, H-8), 2,51 (dd, 14,8, 8,9, H-9a), 1,96 (dd, 14,8, 7,3, H-9b), 6,28 (d, 3,7, H-13a), 5,46 (d, 3,3, H-13b), 3,49 (d, 11,5, H-14a), 3,53 (d, 11,5, H-14b), 1,69 (s, 3H-15), 6,71 (tl, 5,9, H-3'), 4,33 (dd, 6,0, 1,1, 2H-4'), 1,79 (d, 1,1, 3H-5'), 2,08 (s, COCH_3).

RMN ^{13}C ($\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$): 49,3 (C-1), 72,9 (C-2), 60,9 (C-3), 65,1 (C-4), 47,4 (C-5), 76,7 (C-6), 46,3 (C-7), 66,6 (C-8), 36,3 (C-9), 74,1 (C-10), 134,0 (C-11), 169,1 (C-12), 122,1 (C-13), 54,9 (C-14), 18,7 (C-15), 166,4 (C-1'), 127,6 (C-2'), 141,4 (C-3'), 59,6 (C-4'), 12,8 (C-5') (Yang et al., 2004).



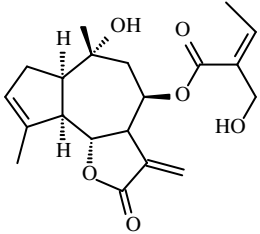
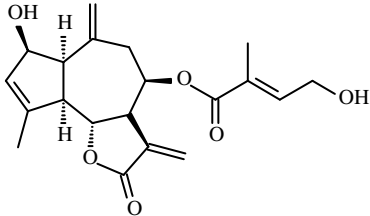
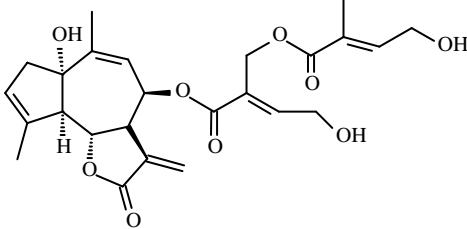
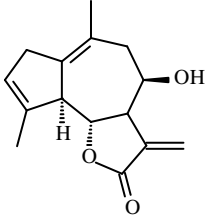
Eupachinilideo G (106)

8 β -(2'3'-Epoxi-2'-metilbutanoxi)-4 α -hidroxi-14-oxo-5 α H,6 β H,7 α H-guai-1(10),211(13)-trieno-6,12-olido

RMN ^1H (CDCl_3): 7,09 (d, 5,9, H-2), 6,61 (dd, 5,8, 0,9, H-3), 3,40 (dd, 11,3, 2,2, H-5), 4,53 (t, 10,8, H-6), 3,17 (m, H-7), 5,90 (dl, 4,8, H-8), 3,74 (dd, 16,8, 5,2, H-9a), 2,20 (dl, 6,8, H-9b), 6,29 (d, 3,3, H-13a), 5,65 (d, 3,0, H-13b), 10,08 (s, H-14), 1,38 (s, 3H-15), 2,96 (q, 5,4, H-3'), 1,13 (d, 5,4, 3H-4'), 1,61 (s, 3H-5').

RMN ^{13}C (CDCl_3): 160,9 (C-1), 125,6 (C-2), 151,7 (C-3), 82,6 (C-4), 61,6 (C-5), 75,7 (C-6), 52,8 (C-7), 64,4 (C-8), 28,7 (C-9), 127,8 (C-10), 134,2 (C-11), 169,0 (C-12), 121,3 (C-13), 189,8 (C-14), 25,3 (C-15), 160,9 (C-1'), 59,4 (C-2'), 59,7 (C-3'), 13,7 (C-4'), 19,1 (C-5') (Yang et al., 2004).

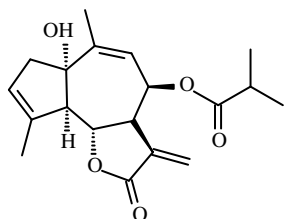
Tabela 2. cont.

Esqueleto guaiano	
 <p>1,10-Hidrobahia-III (107)</p>	<p>RMN ¹H (CD₃)₂CO, 269,6 MHz): 2,35 (m, H-1), 2,75 (dd, H-2), 5,49 (m, 1,5, H-3), 2,35 (m, 9,5, H-5), 3,51 (m, 9,5 e 8,5, H-6), 3,51 (m, 8,5, 4,0, 3,5 e 3,1, H-7), 3,78 (m, 4,0, H-8), 2,35 (m, 2H-9), 6,26 (d, 3,1, H-13a), 5,80 (d, 3,5, H-13b), 1,23 (s, 3H-14), 1,93 (d, 1,5, 3H-15), 6,35 (dd, 7,5, H-3'), 2,05 (dd, 7,5, 3H-4'), 4,16 (dd, 2H-5')</p> <p>(Nelson e Asplund, 1983; Yang et al., 2004).</p>
 <p>8β-[4'-Hidroxitigloiloxi]-preeupatundina (108)</p>	<p>RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 3,20 (m, 8,0, 6,0, H-1), 4,73 (dl, 6,0, H-2), 5,72 (sl, H-3), 2,67 (ddl, 10,5, 8,0, H-5), 4,65 (dd, 10,5, 9,0, H-6), 3,20 (m, 9,0, 4,0, 3,5, 3,0, H-7), 5,53 (ddd, 7,5, 7,0, 4,0, H-8), 2,86 (ddl, 14,0, 7,0, H-9a), 2,75 (ddl, 14,0, 7,5, H-9b), 6,29 (d, 3,5, H-13a), 5,50 (d, 3,0, H-13b), 5,12 (sl, H-14a), 5,10 (sl, H-14b), 1,99 (s, 3H-15), 6,70 (tq, 6,0, 1,0, H-3'), 4,32 (dl, 6,0, 1,0, 2H-4'), 1,76 (dt 1,0, 3H-5')</p> <p>(Bohlmann et al., 1984c; Boeker et al., 1986 Yang et al., 2004).</p>
 <p>8-<i>epi</i>-8-[5'-(4''-Hidroxitigloiloxi)-tigloiloxi]-rupicolina (109)</p>	<p>RMN ¹H (CDCl₃, 360 MHz): 2,65 (m, 2H-2), 5,51-5,57 (m, H-3), 2,79 (dl, 11,0, H-5), 4,42 (dd, 11,0, 9,0, H-6), 3,45 (dddd, 9,0, 3,6, 3,2, 2,8, H-7), 5,97 (dd, 6,4, 2,8, H-8), 5,57 (dd, 6,4, 1,5, 2H-9), 6,29 (d, 3,6, H-13a), 5,62 (d, 3,2, H-13b), 1,97 (sl, 3H-14), 1,97 (sl, 3H-15), 7,07 (t, 5,8, H-3'), 4,46 (dd, 15,0, 5,8, 2H-4'), 4,90 (d, 13,0, H-5a'), 4,85 (d, 13,0, H-5'b), 6,64 (dt, 1,5, 6,0, H-3''), 4,30 (dl, 6,0, 2H-4''), 1,76 (d, 1,5, 3H-5'').</p>
 <p>8β-Hidroxi-2-desoxodiidroleucodina (110)</p>	<p>RMN ¹³C (CDCl₃, 400 MHz): 3,09 (dl, 21,0, H-2a), 2,98 (dl, 21,0, H-2b), 5,55 (sl, H-3), 3,36 (dl, 10,0, H-5), 4,06 (dd, 10,0, 10,0, H-6), 2,89 (dddd, 10,0, 3,5, 3,0, 1,5, H-7), 4,45 (ddd, 6,0, 1,5, 1,5, H-8), 2,53 (m, 16,0, 6,0, H-9a), 2,53 (m, 16,0, 1,5, H-9b), 6,27 (d, 3,5, H-13a), 5,53 (d, 3,0, H-13b), 1,76 (sl, 3H-14), 1,94 (sl, 3H-15). (Lee et al., 1977; Bohlmann et al., 1982b).</p>

^{a,b}Deslocamentos que podem estar trocados

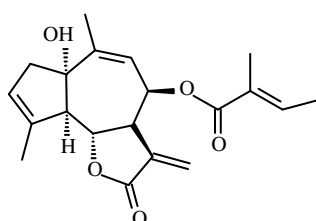
Tabela 2. cont.

Esqueleto guaiano

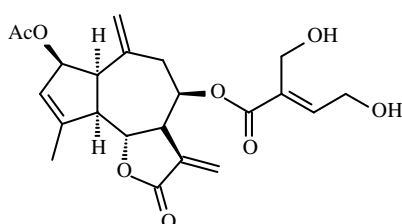


Isobutirilrupicolina A (111)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 200 MHz): 2,66-2,26 (m, H-2), 5,51-5,57[#] (H-3), 2,78 (dl, 12,0, H-5), 4,43 (dd, 12,0, 10,0, H-6), 3,38 (dddd, 10,0, 3,8, 3,5, 3,0, H-7), 5,79 (dd, 7,0, 3,0, H-8), 5,59 (dl, 7,0, H-9), 6,30 (d, 3,8, H-13a), 5,54 (d, 3,5, H-13b), 1,98 (sl, 3H-14), 2,00 (sl, 3H-15), 2,47 (m, H-2'), 1,09 (d, 7,2, 3H-3'), 1,06 (d, 7,2, 3H-4') (Fang e Mabry, 1988; Ober et al., 1984a).

8-*epi*-8-Tigilirupicolina A (112)

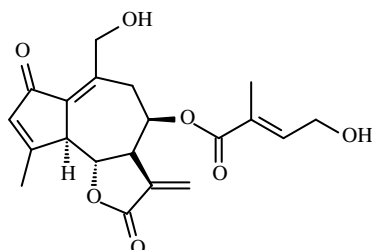
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 200 MHz): 2,65 (m, 2H-2), 5,52-5,57[#] (H-3), 2,80 (dl, 11,2, H-5), 4,46 (dd, 11,2, 9,0, H-6), 3,41 (dddd, 9,0, 3,4, 3,4, 3,0, H-7), 5,84 (dd, 6,5, 3,0, H-8), 5,65 (dd, 6,5, 1,5, 2H-9), 6,29 (d, 3,8, H-13a), 5,54 (d, 3,4, H-13b), 2,00 (d, 1,5, 3H-14), 1,97 (sl, 3H-15), 6,71 (qq, 7,5, 1,8, H-3'), 1,75 (sl, 3H-4'), 1,77 (sl, 3H-5') (Fang e Mabry, 1988; Ober et al., 1985).



2-Acetil-8β-[4,5-di-hidroxitigloiloxi]-preeupatundina (113)

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 3,44 (dd, 9,0, 7,0, H-1), 5,64 (dl, 7,0, H-2), 5,72 (sl, H-3), 2,76 (tl, 10,0, 9,0, H-5), 4,63 (dd, 10,0, 9,0, H-6), 3,22 (dddd, 9,0, 3,3, 3,0, H-7), 5,60 (ddd, 7,0, 6,0, 3,0, H-8), 2,79 (dd, 13,5, 6,0, H-9a), 2,59 (dd, 13,5, 7,0, H-9b), 6,32 (d, 3,3, H-13a), 5,72 (d, 3,3, H-13b), 5,11 (sl, H-14a), 5,05 (sl, H-14b), 2,00 (sl, 3H-15), 6,84 (t, 5,5, H-3'), 4,44 (d, 5,5, 2H-4'), 4,34 (s, 2H-5'), 2,01 (s, COCH_3) (Zdero e Bohlmann, 1987).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 25,05 MHz): 50,6 (C-1), 80,2 (C-2), 126,1 (C-3), 147,9^a (C-4), 55,8 (C-5), 80,0 (C-6), 47,9 (C-7), 68,3 (C-8), 39,0 (C-9), 138,7^a (C-10), 133,7^a (C-11), 169,1 (C-12), 122,5 (C-13), 120,1 (C-14), 17,2 (C-15), 165,8 (C-1'), 131,1 (C-2'), 144,0 (C-3'), 58,8 (C-4'), 56,8 (C-5'), 170,1 (COCH_3), 21,3 (COCH_3) (Ito et al., 1982).



4'-Hidroxi eupasessifolido B (114)

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 6,28 (dq, 1,0, H-3), 3,60 (dl, 10,0, 1,0, H-5), 4,14 (t, 10,0, H-6), 3,18 (dddd, 10,0, 3,5, 3,0, ~1,0, H-7), 5,77 (dl, 6,0, ~1,0, H-8), 3,11 (dd, 15,0, 6,0, H-9a), 2,69 (dl, 15,0, H-9b), 6,25 (d, 3,5, H-13a), 5,55 (d, 3,0, H-13b), 4,57 (d, H-14a), 4,30 (d, H-14b), 2,40 (sl, 1,0, 3H-15), 6,71 (tq, 6,0, ~1,0, H-3'), 4,29 (ddl, 6,0, ~1,0, 2H-4'), 1,77 (d, ~1,0, 3H-5') (Jakupovic et al., 1987).

^{a,b}Deslocamentos que podem estar trocados; [#]sinais parcialmente obscurecidos ou superpostos

Tabela 2. cont.

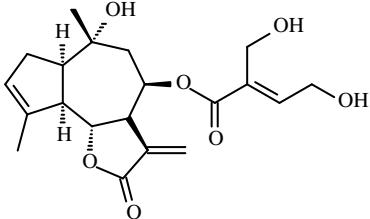
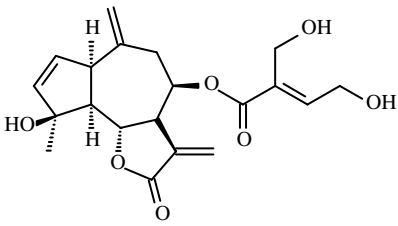
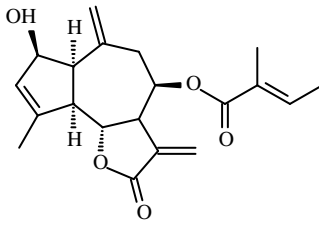
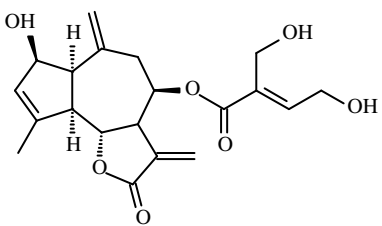
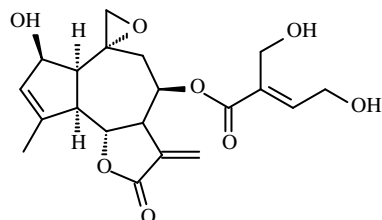
Esqueleto guaiano	
	<p>RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 2,53 (dddl, 9,0, 7,0, H-1), 2,26 (dl, 9,0, H-2a), 2,20 (m, 7,0, H-2b), 5,51 (sl, H-3), 2,64 (tl, 10,0, 9,0, H-5), 4,47 (dd, 10,0, 8,5, H-6), 3,94 (dddd, 8,5, 3,5, 3,0, H-7), 5,75 (m, 7,0, H-8), 2,37 (ddl, 14,5, 7,0, H-9a), 1,90 (m, 14,5, H-9b), 6,40 (d, 3,5, H-13a), 5,80 (d, 3,0, H-13b), 1,28 (s, 3H-14), 1,91 (sl, 3H-15), 6,80 (t, H-3'), 4,41 (d, 2H-4'), 4,32 (s, 2H-5') (Jakupovic et al., 1987).</p>
	<p>RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 3,37 (dl, 9,0, 2,5, 1,5, H-1), 5,76 (dd, 5,5, 2,5, H-2), 5,94 (dd, 5,5, 1,5, H-3), 2,41 (dd, 11,0, 9,0, H-5), 4,94 (dd, 11,0, 9,0, H-6), 3,24 (dddd, 9,0, 3,5, 3,0, 2,0, H-7), 5,67 (ddd, 3,0, 2,0, H-8), 2,83 (dd, 14,5, 3,0, H-9a), 2,35 (dd, 14,5, 3,0, H-9b), 6,32 (dd, 3,5, H-13a), 5,62 (d, 3,0, H-13b), 4,96 (sl, H-14a), 4,94 (sl, H-14b), 1,53 (s, 3H-15), 6,86 (t, 6,0, ~1, H-3'), 4,39 (dl, 6,0, ~1, 2H-4'), 4,32 (sl, ~1, 2H-5') (Jakupovic et al., 1987).</p>
	<p>RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 3,18 (ddl, 8,0, 6,0, H-1), 4,72 (dl, 6,0, H-2), 5,72 (sl, H-3), 2,67 (ddl, 11,0, 8,0, H-5), 4,65 (dd, 11,0, 9,0, H-6), 3,18 (m, 9,0, 4,0, 3,5, 3,0, H-7), 5,52 (ddl, 7,0, 8,0, 4,0, H-8), 2,85 (dd, 14,0, 7,0, H-9a), 2,72 (dd, 14,0, 8,0, H-9b), 6,28 (d, 3,5, H-13a), 5,55 (d, 3,0, H-13b), 5,11 (sl, H-14a), 5,09 (sl, H-14b), 1,98 (sl, 3H-15), 6,73 (qq, H-3'), 1,74 (dl, 3H-4'), 1,73 (sl, 3H-5') (Boeker et al., 1986).</p>
	<p>RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 3,12 (ddl, 8,0, 6,0, H-1), 4,66 (dl, 6,0, H-2), 5,69 (sl, H-3), 2,60 (ddl, 11,0, 8,0, H-5), 4,66 (dd, 11,0, 9,0, H-6), 3,17 (dddd, 9,0, 4,0, 3,5, 3,0, H-7), 5,50 (ddl, 4,0, 8,0, 7,0, H-8), 2,84 (dd, 14,0, 7,0, H-9a), 2,77 (dd, 14,0, 8,0, H-9b), 6,24 (d, 3,5, H-13a), 5,46 (d, 3,0, H-13b), 5,10 (sl, H-14a), 5,07 (sl, H-14b), 1,94 (sl, 3H-15), 6,82 (t, H-3'), 4,29 (dl, 2H-4'), 4,20 (sl, 2H-5') (Boeker et al., 1986).</p>

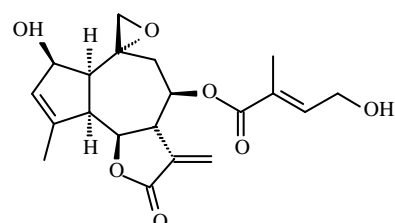
Tabela 2. cont.

Esqueleto guaiano

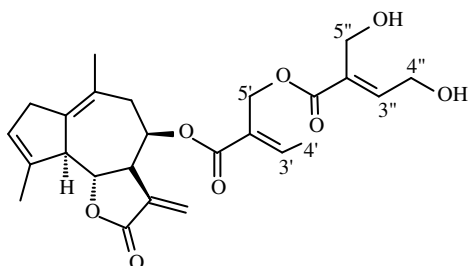


5-Desoxi-8-diacileuparotin-8-O-[4',5'-di-hidroxitiglato]

(119)

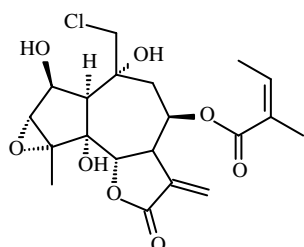


(120)



8β-[5'-[4,5-Di-hidroxitigloiloxi]-tigloiloxi]-cauniolido

(121)



Eupacloroxina (122)

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 2,07 (dd, 8,0, 6,0, H-1), 4,77 (dl, 6,0, H-2), 5,70 (sl, H-3), 2,59 (ddl, 11,0, 8,0, H-5), 4,74 (dd, 11,0, 9,0, H-6), 3,19 (dddd, 9,0, 4,0, 3,5, 3,0, H-7), 5,55 (ddl, 8,0, 7,0, 4,0, H-8), 2,87 (dd, 14,0, 7,0, H-9a), 2,05 (dd, 14,0, 8,0, H-9b), 6,31 (d, 3,5, H-13a), 5,51 (d, 3,0, H-13b), 2,74 (sl, 5,0, 1,0, H-14a), 2,71 (sl, 5,0, H-14b), 1,99 (sl, 3H-15), 6,84 (t, H-3'), 4,35 (dl, 2H-4'), 4,25 (sl, 2H-5') (Boeker et al., 1986).

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 2,06 (m, 8,5, 6,0, H-1), 4,83 (sl, 6,0, H-2), 5,75 (sl, H-3), 2,66 (ddl, 10,5, 8,5, H-5), 4,75 (dd, 10,5, 8,5, H-6), 3,22 (dddd, 8,5, 7,0, 3,5, 3,0, H-7), 5,57 (ddd, 8,0, 7,0, H-8), 2,94 (ddl, 14,0, 8,0, 1,0, H-9a), 2,06 (m, 14,0, H-9b), 6,34 (d, 3,5, H-13a), 5,55 (d, 3,0, H-13b), 2,80 (d, 5,0, 1,0, H-14a), 2,75 (dd, 5,0, H-14b), 2,02 (sl, 3H-15), 6,71 (tq, 6,0, 1,0, H-3'), 4,34 (dl, 6,0, 1,0, 2H-4'), 1,78 (dt, 1,0, 3H-5') (Boeker et al., 1986; Bohlmann et al., 1984c).

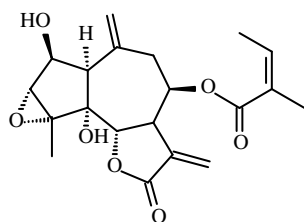
RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 3,05 (dl, 20,0, H-2a), 2,94 (dl, 20,0, H-2b), 5,54 (sl, H-3), 3,38 (dl, 10,0, H-5), 4,09 (dd, 10,0, H-6), 3,05 (m, 10,0, 3,3, 3,0, ~2, H-7), 5,64 (dl, ~2, H-8), 2,55 (m, 2H-9), 6,10 (d, 3,3, H-13a), 5,43 (d, 3,0, H-13b), 1,60 (sl, 3H-14), 1,92 (sl, 3H-15), 6,84 (q, 7,0, H-3'), 1,86 (d, 7,0, 3H-4'), 4,94 (d, 12,0, H-5'a), 4,82 (d, 12,0, H-5'b), 6,98 (t, 6,0, H-3''), 4,43 (dd, 15,0, 6,0, 2H-4''), 4,24 (sl, 2H-5'') (Bohlmann et al., 1985b).

RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 2,42 (d, 4,0, H-1), 4,40 (d, 4,0, H-2), 3,38 (H-3), 4,92 (d, 8,0, H-6), 4,58 (m, 8,0, 4,0, 3,5, 3,0, H-7), 5,66 (dt, 7,5, 4,0, H-8), 2,49 (H-9), 6,29 (d, 3,5, H-13a), 5,52 (d, 3,0, H-13b), 3,61 (12,0, H-14) 1,66 (sl, 3H-15), 6,05 (ql, H-3'), 1,91 (dl, 3H-4'), 1,78 (dl, 3H-5').

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 67,9 MHz): 53,0 (C-1), 70,2 (C-2), 62,8 (C-3), 67,3 (C-4), 81,0 (C-5), 79,4 (C-6), 41,1 (C-7), 67,3 (C-8), 36,5 (C-9), 74,0 (C-10), 135,2 (C-11), 169,7 (C-12), 121,6 (C-13), 55,6 (C-14), 16,2 (C-15), 167,3 (C-1'), 127,6 (C-2'), 138,2 (C-3'), 20,6 (C-4'), 15,8 (C-5') (Herz e Kulanthavel, 1982).

Tabela 2. cont.

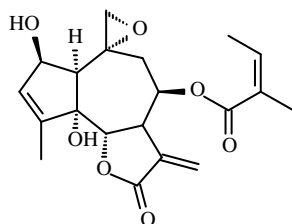
Esqueleto guaiano



Eupatudina (123)

RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 2,72 (d, 4,5, H-1), 4,42 (d, 4,5, H-2), 3,40 (H-3), 4,91 (d, 7,5, H-6), 3,79 (m, 7,5, 4,0, 3,5, 3,0, H-7), 5,51 (dt, 4,0, 8,0, H-8), 3,03 (dd, 14,0, 8,0, H-9a), 2,93 (dd, 14,0, 8,0, H-9b), 6,32 (d, 3,5, H-13a), 5,54 (d, 3,0, H-13b), 5,09 (s, H-14a), 5,07 (s, H-14b), 1,68 (s, 3H-15), 6,06 (ql, 7,5, H-3'), 1,92 (dl, 7,5, 3H-4'), 1,80 (s, 3H-5').

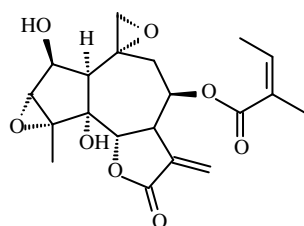
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 67,9 MHz): 58,1 (C-1), 74,3 (C-2), 64,3 (C-3), 67,1 (C-4), 80,3 (C-5), 78,5 (C-6), 41,9 (C-7), 68,7 (C-8), 37,7 (C-9), 139,2 (C-10), 134,5 (C-11), 169,4 (C-12), 122,4 (C-13), 121,7 (C-14), 15,8 (C-15), 167,3 (C-1'), 127,4 (C-2'), 138,7 (C-3'), 20,5 (C-4'), 15,8 (C-5') (Kupchan et al., 1968; Kupchan et al., 1969b; Bohlmann et al., 1977a; Herz e Kulanthaivel, 1982).



Euparotina (124)

RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): ~1,9 (H-1), 4,76 (dd, 6,0, 2,0, H-2), 5,75 (m, H-3), 4,82 (d, 8,5, H-6), 4,17 (m, 8,5, 4,0, 3,5, 3,0, H-7), 5,63 (dt, 8,0, 4,0, H-8), 2,72 (dd, 15,0, 8,0, H-9a), 2,29 (dd, 15,0, 8,0, H-9b), 6,38 (d, 3,5, H-13a), 5,63 (d, 3,0, H-13b), 2,74 (5,0, 2H-14) 1,96 (s, 3H-15), 6,04 (ql, H-3'), 1,89 (dl, 3H-4'), 1,77 (s, 3H-5').

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 67,9 MHz): 60,3 (C-1), 74,4 (C-2), 129,1 (C-3), 149,8 (C-4), 84,4 (C-5), 82,5 (C-6), 42,2 (C-7), 66,9 (C-8), 37,0 (C-9), 55,7 (C-10), 134,1 (C-11), 169,4 (C-12), 123,3 (C-13), 54,8 (C-14), 13,6 (C-15), 166,9 (C-1'), 127,3 (C-2'), 138,6 (C-3'), 20,5 (C-4'), 15,8 (C-5') (Kupchan et al., 1969b; Herz e Kulanthaivel, 1982;).



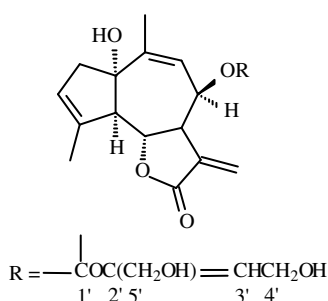
Eupatoroxina (125)

RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 1,55 (d, 4,5, H-1), 4,32 (d, 4,5, H-2), 3,38 (H-3), 5,00 (d, 8,0, H-6), 4,24 (m, 8,0, 4,0, 3,5, 3,0, H-7), 5,55 (ddd, 8,5, 7,5, 4,0, H-8), 2,90 (dd, 15,0, 7,5, H-9a), 2,15 (dd, 15,0, 8,5, H-9b), 6,33 (d, 3,5, H-13a), 5,58 (d, 3,0, H-13b), 2,62 (5,0, 2H-14) 1,66 (s, 3H-15), 6,04 (ql, H-3'), 1,91 (dl, 3H-4'), 1,80 (dl, 3H-5').

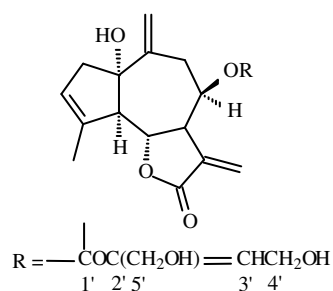
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 67,9 MHz): 57,2 (C-1), 71,4 (C-2), 64,1 (C-3), 67,3 (C-4), 80,8 (C-5), 78,5 (C-6), 42,0 (C-7), 67,8 (C-8), 36,6 (C-9), 55,2 (C-10), 134,6 (C-11), 169,5 (C-12), 122,6 (C-13), 55,4 (C-14), 15,7 (C-15), 167,1 (C-1'), 127,5 (C-2'), 138,4 (C-3'), 20,5 (C-4'), 15,8 (C-5') (Kupchan et al., 1969b; Bohlmann et al., 1977a; Herz e Kulanthaivel, 1982).

Tabela 2. cont.

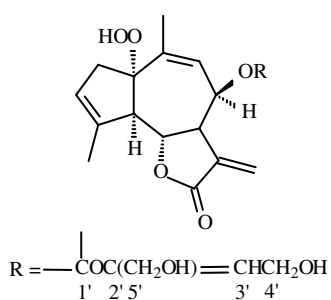
Esqueleto guaiano



Eupaakonina A (126)



Eupaakonina B (127)



Peroxieupaakonina A (128)

RMN ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$), 100 MHz): 2,56 (m, H-2), 5,58 (sl, H-3), 2,85 (sl, 11,0, H-5), 4,46 (dd, 11,0, 8,5 H-6), 3,60 (m, H-7), 5,88 (ddl, 6,0, 3,0, H-8), 5,48 (m, H-9), 6,10 (d, 3,8, H-13a), 5,56 (d, 3,2, H-13b), 1,92 (m, 3H-14), 1,96 (sl, 3H-15), 6,77 (t, 5,8, H-3'), 4,35 (d, 5,8, 2H-4'), 4,22 (s, 2H-5').

RMN ^{13}C ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$), 25,05 MHz): 83,4 (C-1), 47,7 (C-2), 123,6 (C-3), 145,5^a (C-4), 66,4 (C-5), 79,0 (C-6), 48,2 (C-7), 67,8 (C-8), 119,6 (C-9), 142,2^a (C-10), 135,9 (C-11), 169,0 (C-12), 121,2 (C-13), 24,9 (C-14), 17,9 (C-15), 166,5 (C-1'), 132,0 (C-2'), 145,9 (C-3'), 59,2 (C-4'), 57,0 (C-5') (Ito et al., 1982).

RMN ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$), 100 MHz): 2,75 (m, H-2a), 2,62 (m, H-2b), 5,60[#] (sl, H-3), 2,86 (dl, 10,0, H-5), 4,46 (dd, 10,0, 9,0 H-6), 3,59 (m, H-7), 5,60[#] (d, H-8), 3,19 (dd, 14,0, 3,9, H-9a), 2,36 (dd, 14,0, 3,5, H-9b), 6,10 (d, 3,8, H-13a), 5,58 (d, 3,5, H-13b), 5,07 (s, H-14a), 4,91 (s, H-14b), 1,81 (sl, 3H-15), 6,80 (t, 5,8, H-3'), 4,32 (d, 5,8, 2H-4'), 4,22 (s, 2H-5').

RMN ^{13}C ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$), 25,05 MHz): 84,5 (C-1), 47,8 (C-2), 125,4 (C-3), 147,0^a (C-4), 64,8 (C-5), 79,7 (C-6), 47,8 (C-7), 68,7 (C-8), 36,7 (C-9), 139,2^a (C-10), 136,3 (C-11), 169,1 (C-12), 121,1 (C-13), 115,8 (C-14), 17,1 (C-15), 166,2 (C-1'), 132,2 (C-2'), 145,9 (C-3'), 59,1 (C-4'), 56,9 (C-5') (Ito et al., 1982).

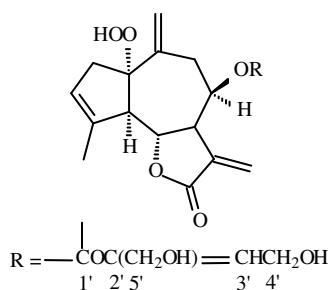
RMN ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$), 100 MHz): 2,58 (m, H-2), 5,40 (sl, H-3), 3,36 (d, 11,0, H-5), 4,50 (dd, 11,0, 8,5, H-6), 3,59 (m, H-7), 5,88 (ddl, 6,3, 3,0, H-8), 5,70 (ddl, 6,3, 1,0, H-9), 6,11 (d, 3,4, H-13a), 5,57 (d, 3,0, H-13b), 0,92 (sl, 3H-14), 1,92 (sl, 3H-15), 6,75 (t, 5,8, H-3'), 4,30 (d, 5,8, H-4'), 4,20 (s, H-5').

RMN ^{13}C ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$), 25,05 MHz): 94,6 (C-1), 44,2 (C-2), 123,4 (C-3), 142,7^a (C-4), 60,7 (C-5), 78,9 (C-6), 48,2 (C-7), 67,9 (C-8), 122,8 (C-9), 141,7^a (C-10), 135,6 (C-11), 169,0 (C-12), 121,6 (C-13), 24,4 (C-14), 17,8 (C-15), 166,4 (C-1'), 131,8 (C-2'), 145,9 (C-3'), 59,2 (C-4'), 56,9 (C-5') (Ito et al., 1982).

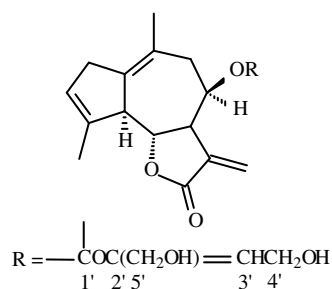
^aDeslocamentos que podem estar trocados; [#] sinais parcialmente obscurecidos ou superpostos

Tabela 2. cont.

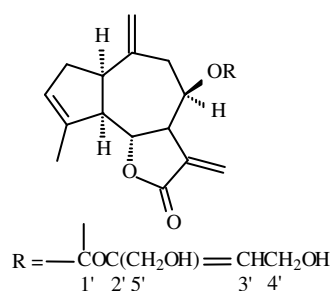
Esqueleto guaiano



Peroxieupaakonina B (129)



Eupaakonina A (130)



Eupaakonina B (131)

RMN ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$), 100 MHz): 2,90[#] (H-2), 5,60[#] (H-3), 2,90[#] (H-5), 4,52 (dd, 10,0, 9,0 H-6), 3,40 (m, H-7), 5,60[#] (H-8), 3,14 (dd, 14,5, 3,9, H-9a), 2,49 (dd, 14,5, 3,2, H-9), 6,18 (d, 3,7, H-13a), 5,65 (d, 3,2, H-13b), 5,09 (s, H-14a), 5,03 (s, H-14b), 1,84 (sl, 3H-15), 6,80 (t, 5,8, H-3'), 4,35 (d, 5,8, 2H-4'), 4,27 (s, 2H-5').

RMN ^{13}C ($\text{C}_3\text{D}_5\text{N}$, 25,05 MHz): 95,4 (C-1), 43,3 (C-2), 125,6 (C-3), 144,5^a (C-4), 59,8 (C-5), 79,3 (C-6), 48,5 (C-7), 68,0 (C-8), 37,1 (C-9), 137,5^a (C-10), 135,5 (C-11), 169,3 (C-12), 121,5 (C-13), 118,1 (C-14), 16,9 (C-15), 166,4 (C-1'), 132,1 (C-2'), 145,8 (C-3'), 58,7 (C-4'), 56,3 (C-5') (Ito et al., 1982).

RMN ^1H (CD_3Cl_3 , 100 MHz): 3,03[#] (s, H-2), 5,57[#] (H-3), 3,40 (dl, 10,0, H-5), 4,12 (t, 10,0, H-6), 3,06 (m, H-7), 5,60[#] (m, H-8), 2,61 (m, H-9), 6,15 (d, 3,5, H-13a), 5,44 (d, 3,0, H-13b), 1,61 (s, 3H-14), 1,97 (sl, 3H-15), 6,80 (t, 5,8, H-3'), 4,38 (d, 5,8, 2H-4'), 4,31 (s, 2H-5').

RMN ^{13}C (CD_3Cl_3 , 25,05 MHz): 125,2 (C-1), 37,9 (C-2), 125,4 (C-3), 139,9^a (C-4), 56,4 (C-5), 79,9 (C-6), 55,3 (C-7), 66,7 (C-8), 37,6 (C-9), 136,7^a (C-10), 135,2 (C-11), 169,1 (C-12), 191,5 (C-13), 24,1 (C-14), 17,7 (C-15), 165,9 (C-1'), 131,1 (C-2'), 144,1 (C-3'), 58,7 (C-4'), 56,7 (C-5') (Ito et al., 1982; Dominguez et al., 1988).

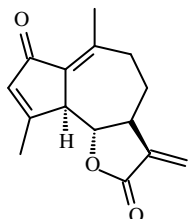
RMN ^1H (CDCl_3 , 100 MHz): 3,17[#] (H-1), 2,48 (m, H-2), 5,53[#] (H-3), 2,81 (tl, 9,0, H-5), 4,48 (dd, 10,5 e 9,0 H-6), 3,17[#] (H-7), 5,60[#] (m, H-8), 2,55 (d, 5,0, H-9), 6,22 (d, 3,8, H-13a), 5,52 (d, 3,0, H-13b), 4,98 (s, H-14a), 4,86 (s, H-14b), 1,84 (sl, 3H-15), 6,79 (t, 5,8, H-3'), 4,35 (d, 5,8, 2H-4'), 4,28 (s, 2H-5').

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 25,05 MHz): 47,6 (C-1), 37,3 (C-2), 126,6 (C-3), 139,6^a (C-4), 56,4 (C-5), 80,0 (C-6), 48,5 (C-7), 68,2 (C-8), 40,3 (C-9), 143,1^a (C-10), 134,4^a (C-11), 169,4 (C-12), 122,0 (C-13), 116,4 (C-14), 16,7 (C-15), 165,8 (C-1'), 131,3 (C-2'), 143,9 (C-3'), 58,8 (C-4'), 56,9 (C-5') (Ito et al., 1982).

^aDeslocamentos que podem estar trocados; [#] sinais parcialmente obscurecidos

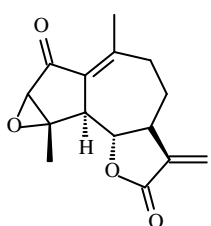
Tabela 2. cont.

Esqueleto guaiano



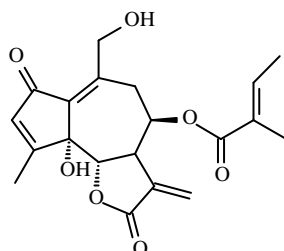
Diidroleucodina (132)

RMN ^1H (CD_3Cl_3): 6,1 (dq, 1,0, H-3), 3,6 (m, 10,0, 1,0, H-5), 3,6 (m, 10,0, H-6), 2,85 (m, 10,0, 10,0, 3,0, 3,5, H-7), 1,4 (m, 13,0, 12,0, 10,0, 2,0, H-8a), 1,4 (m, 13,0, 5,0, 3,0, 3,0, H-8b), 2,2 (m, 13,0, 12,0, 3,0, H-9a), 2,2 (m, 13,0, 5,0, 2,0, H-9b), 6,12 (d, 3,5, H-13a), 5,47 (d, 3,5, H-13b), 2,3 (d, 1,0, 3H-14), 2,4 (sl, 3H-15) (Bohlmann e Zdero, 1972; Rucker et al., 1997).

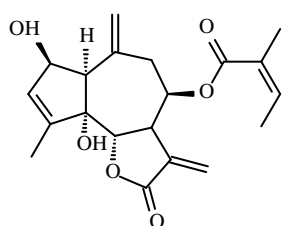


2-Oxoludartina (133)

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 3,36 (sl, H-3), 3,46 (dl, 10,0, H-5), 3,66 (dd, 10,0, H-6), 2,86 (dddd, 10,0, 3,5, 3,0, 3,0, H-7), 2,2 (m, 13,0, 11,0, 3,0, 2,0, H-8a), 1,45 (dddd, 13,0, 11,0, 10,0, 2,0, H-8b), 2,47 (ddl, 11,0, 2,0, H-9a), 2,34 (dd, 11,0, 2,0, H-9b), 6,17 (d, 3,5, H-13a), 5,43 (d, 3,0, H-13b), 2,34 (sl, 3H-14), 1,79 (s, 3H-15) (Bohlmann et al., 1981c; Rucker et al., 1997).

5 α -Hidroxi-eupasessifolido (134)

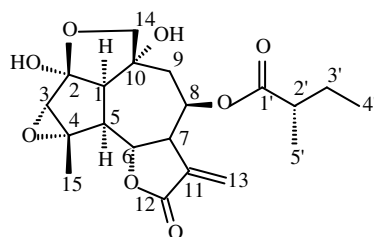
RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 6,24 (q, 3,0, 1,0, H-3), 4,30 (d, 10,0, H-6), 4,00 (dl, 10,0, 3,5, 3,0, H-7), 5,71 (dl, 6,0, H-8), 3,12 (dl, 15,0, H-9a), 2,96 (dd, 15,0, 6,0, H-9b), 6,22 (d, 3,5, H-13a), 5,52 (d, 3,0, H-13b), 4,61 (dl, 17,0, H-14a), 4,19 (dl, 17,0, H-14b), 2,37 (d, 3,0, 1,0, 3H-15), 6,68 (qq, 7,0, 1,5, H-3'), 1,75 (dl, 7,0, 3H-4'), 1,71 (sl, 1,5, 3H-5')

5 α -Hidroxi-8 β -angeloiloxi-preeupatundina (135)

RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 2,98 (d, 6,5, H-1), 4,85 (dl, 1,5, H-2), 5,80 (dq, 1,5, H-3), 4,80 (d, H-6), 3,73 (dddd, 9,0, 3,5, 3,5, 3,0, H-7), 5,55 (ddd, 3,5, 7,0, H-8), 2,94 (dd, 14,0, 8,0, H-9a), 2,84 (dd, 14,0, 7,0, H-9b), 6,34 (d, 3,5, H-13a), 5,59 (d, 3,0, H-13b), 5,16 (sl, H-14a), 5,13 (sl, H-14b), 1,79 (sl, 3H-15), 6,06 (ql, 7,0, H-3'), 1,93 (dl, 7,0, H-4'), 1,95 (sl, 1,5, H-5')

Tabela 2. cont.

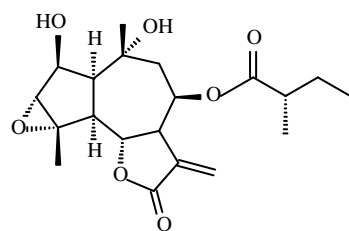
Esqueleto guaiano



(136)

RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 2,63 (d, 10,0, H-1), 3,50 (H-3), 2,90 (dd, 11,0, H-5), 4,49 (dd, 12,0, 9,0, H-6), 3,06 (m, 9,0, 3,5, 3,0, 3,0, H-7), 5,69 (m, H-8), 2,33 (m, H-9), 6,32 (d, 3,5, H-13a), 5,55 (d, 3,0, H-13b) 4,32 (d, 12,0, H-14a), 4,10 (d, 12,0, H-14b) 1,64 (3H-15), 2,4 (m, H-2'), 1,46 (m, H-3'a), 1,6 (m, H-3'b), 0,89 (t, 7,0, 3H-4'), 1,10 (d, 7,0, 3H-5').

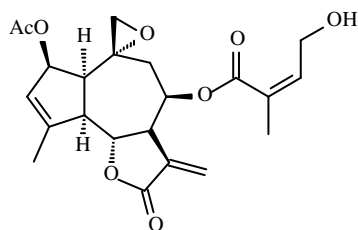
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 67,9 MHz): 58,0 (C-1), 114,2 (C-2), 64,6 (C-3), 66,0 (C-4), 51,3 (C-5), 75,4 (C-6), 49,8 (C-7), 65,8 (C-8), 38,6 (C-9), 81,9 (C-10), 134,0 (C-11), 168,2 (C-12), 122,2 (C-13), 80,5 (C-14), 19,0 (C-15), 175,4 (C-1'), 41,4 (C-2'), 26,6 (C-3'), 11,6 (C-4'), 16,8 (C-5') (Cox et al, 1979; Herz et al., 1979b).



(137)

RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 2,13 (dd, 4,5, 7,5, H-1), 4,35 (dl, 4,5, H-2), 3,26 (sl, H-3), 2,52 (dd, 10,5, 7,5, H-5), 4,73 (dd, 10,5, 9,0, H-6), 3,97 (m, 9,0, 4,0, 3,5, 3,0, H-7), 5,55 (dt, 4,0, 8,0, H-8), 2,40 (m, H-9a), 1,6 (m, H-9b), 6,25 (d, 5,0, H-13a), 5,41 (d, 3,0, H-13b) 1,41 (3H-14), 1,68 (3H-15), 2,1 (m, H-2'), 2,0 (m, H-3'), 0,94 (d, 3H-4'), 0,91 (d, 3H-5').

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 67,9 MHz): 51,8 (C-1), 72,3 (C-2), 64,0 (C-3), 65,9 (C-4), 49,7 (C-5), 77,8 (C-6), 47,4 (C-7), 67,0 (C-8), 39,9 (C-9), 72,8 (C-10), 135,0 (C-11), 170,0 (C-12), 121,3 (C-13), 33,3 (C-14), 19,2 (C-15), 176,5 (C-1'), 41,0 (C-2'), 26,6 (C-3'), 11,6 (C-4'), 16,8 (C-5'), 172,8 (C-1''), 43,3 (C-2''), 25,6 (C-3''), 22,4 (C-4''), 22,4 (C-5'') (Herz, et al., 1979b).



Eupachifolina B (138)

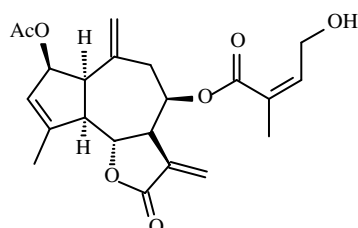
RMN ^1H (CDCl_3 , 99,6 MHz): 5,58[#] (m, H-2), 5,64 (sl, H-3), 2,84[#] (m, H-5), 4,64 (dd, 10,0, 8,5, H-6), 3,59 (m, H-7), 5,53[#] (m, H-8), 2,24[#] (m, 2H-9), 6,29 (d, 3,8, H-13a), 5,52 (d, 3,0, H-13b) 2,73 (s, 2H-14), 2,04 (s, 3H-15), 6,64 (m, H-3'), 4,29 (dl, 5,8, 2H-4'), 1,78 (sl, 3H-5'), 2,04 (s, COCH₃).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 25,05 MHz): 51,2 (C-1), 78,8 (C-2), 125,4 (C-3), 150,6 (C-4), 55,5 (C-5), 80,4 (C-6), 46,6 (C-7), 67,0 (C-8), 35,8 (C-9), 55,2 (C-10), 133,7 (C-11), 169,4 (C-12), 123,1 (C-13), 56,2 (C-14), 17,5 (C-15), 166,5 (C-1'), 127,5 (C-2'), 141,6 (C-3'), 59,5 (C-4'), 12,7 (C-5'), 21,4 (COCH₃) (Ito et al., 1979a).

[#]Sinais parcialmente obscurecidos

Tabela 2. cont.

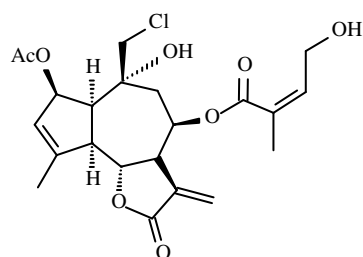
Esqueleto guaiano



Eupachifolina-C (139)

RMN ^1H (CDCl_3 , 99,6 MHz): 3,42 (dd, 8,0 e 6,0, H-1), 5,58[#] (m, H-2), 5,64 (sl, H-3), 2,72[#] (m, H-5), 4,59 (dd, 11,0, 8,5, H-6), 3,18 (m, H-7), 5,56[#] (m, H-8), 2,79 (dd, 14,0, 6,5, H-9a), 2,53 (dd, 14,0, 8,0, H-9b), 6,26 (d, 3,8, H-13a), 5,48 (d, 3,0, H-13b), 5,08 (sl, H-14a), 5,03 (sl, H-14b), 1,99 (s, 3H-15), 6,67 (m, H-3'), 4,32 (dl, 5,8, 2H-4'), 1,78 (sl, 3H-5'), 1,99 (s, COCH_3).

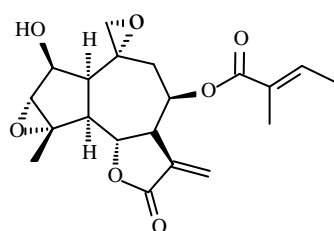
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 25,05 MHz): 50,7 (C-1), 80,3 (C-2), 126,3 (C-3), 148,2 (C-4), 56,0 (C-5), 80,0 (C-6), 48,0 (C-7), 68,0 (C-8), 39,0 (C-9), 139,1 (C-10), 134,0 (C-11), 169,2 (C-12), 122,4 (C-13), 120,1 (C-14), 17,2 (C-15), 166,5 (C-1'), 127,8 (C-2'), 141,1 (C-3'), 59,6 (C-4'), 12,7 (C-5'), 21,3 (COCH_3) (Ito et al., 1979a).



Eupachifolina-D (140)

RMN ^1H (CDCl_3 , 99,6 MHz): 5,38 (m, H-2), 5,80 (sl, H-3), 4,60 (dd, 10,0, 8,0, H-6), 3,96 (m, H-7), 5,68[#] (m, H-8), 2,46 (dd, 12,0, 4,0, H-9a), 2,21 (dd, 12,0, 8,0, H-9b), 6,27 (d, 3,8, H-13a), 5,46 (d, 3,0, H-13b), 3,60 (d, 12,0, H-14a), 3,50 (d, 12,0, H-14b), 2,02 (d, 1,5, 3H-15), 6,68 (m, H-3'), 4,32 (dl, 5,8, 2H-4'), 1,76 (sl, 3H-5'), 2,00 (s, COCH_3).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 25,05 MHz): 50,8 (C-1), 78,1 (C-2), 125,8 (C-3), 151,9 (C-4), 54,8 (C-5), 81,3 (C-6), 47,2 (C-7), 66,9 (C-8), 36,3 (C-9), 73,0 (C-10), 134,3 (C-11), 169,6 (C-12), 122,2 (C-13), 54,6 (C-14), 18,1 (C-15), 166,7 (C-1'), 127,6 (C-2'), 141,5 (C-3'), 59,5 (C-4'), 12,7 (C-5'), 21,5 (COCH_3) (Ito et al., 1979a).



Eupachifolina-E (141)

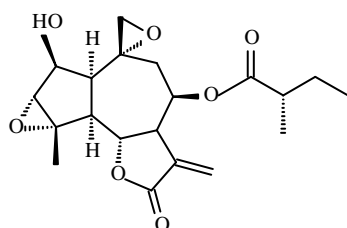
RMN ^1H ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 99,6 MHz): 2,00 (dd, 8,0 e 5,0, H-1), 4,60 (dl, 5,0, H-2), 3,60 (s, H-3), 2,75[#] (m, H-5), 5,31 (dd, 10,5, 8,0, H-6), 3,88 (m, H-7), 5,89 (dt, 8,0, 4,0, H-8), 3,43 (dd, 14,0, 8,0, H-9a), 2,42 (m, 14,0, 8,0, H-9b), 6,36 (d, 3,8, H-13a), 5,54 (d, 3,0, H-13b), 2,69 (s, 2H-14), 1,77 (s, 3H-15), 6,81 (m, H-3'), 1,52 (dl, 7,0, 3H-4'), 1,72 (sl, 3H-5').

RMN ^{13}C ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 25,05 MHz): 50,2 (C-1), 72,8 (C-2), 65,3 (C-3), 65,8 (C-4), 50,8 (C-5), 77,3 (C-6), 48,8 (C-7), 67,8 (C-8), 36,7 (C-9), 56,3 (C-10), 135,2 (C-11), 168,9 (C-12), 121,6 (C-13), 56,2 (C-14), 18,8 (C-15), 166,7 (C-1'), 128,2 (C-2'), 137,7 (C-3'), 14,1 (C-4'), 12,1 (C-5') (Ito et al., 1979a).

[#]Sinais parcialmente obscurecidos

Tabela 2. cont.

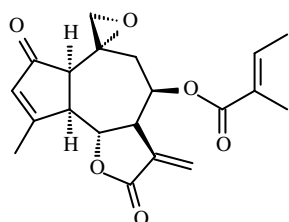
Esqueleto guaiano



(142)

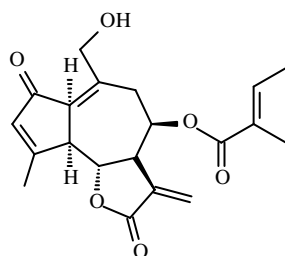
RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 1,75 (dd, 4,5, 7,5, H-1), 4,45 (dl, 4,5, H-2), 3,27 (H-3), 2,26 (dd, 11,0, 7,5, H-5), 4,78 (dd, 11,0, 8,5, H-6), 3,09 (m, 8,5, 4,0, 3,0, 3,0, H-7), 5,39 (dt, 8,0, 4,0, H-8), 2,93 (dd, 14,0, 8,0, H-9a), 1,88 (dd, 14,0, 8,0, H-9b), 6,26 (d, 3,0, H-13a), 5,46 (d, 3,0, H-13b), 2,59 (2H-14), 1,60 (3H-15), 2,4 (m, H-2'), 1,46 (m, H-3'a), 1,6 (m, H-3'b), 0,89 (t, 7,0, 3H-4'), 1,10 (d, 7,0, 3H-5').

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 67,9 MHz): 49,1 (C-1), 73,1 (C-2), 64,5 (C-3), 65,9 (C-4), 50,4 (C-5), 76,7 (C-6), 48,1 (C-7), 65,5 (C-8), 37,2 (C-9), 54,6 (C-10), 133,9 (C-11), 172,3 (C-12), 123,6 (C-13), 53,4 (C-14), 18,4 (C-15), 176,0 (C-1'), 40,9 (C-2'), 26,5 (C-3'), 11,4 (C-4'), 16,7 (C-5'), 172,4 (C-1''), 43,2 (C-2''), 25,5 (C-3''), 22,2 (C-4''), 22,2 (C-5'') (Herz et al., 1979b).



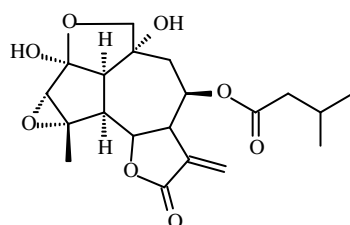
Eupassessifolidina A (143)

RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 2,2 (m, ~7,0, H-1), 6,03 (dq, 1,0, H-3), 2,29 (ddl, 11,0, ~7,0, 1,0, H-5), 5,12 (dd, 11,0, 9,0, H-6), 2,20 (dddd, 9,0, 3,5, 3,0, ~2,0, H-7), 5,70 (ddd, 4,0, 3,0, ~2,0, H-8), 2,30 (dd, 15,5, 4,0, H-9a), 1,98 (dd, 15,5, 3,0, H-9b), 6,38 (d, 3,5, H-13a), 5,66 (d, 3,0, H-13b), 2,00 (*, 2H-14), 2,37 (sl, 3H-15), 6,82 (qq, 7,0, 1,5, H-3'), 1,78 (sl, 7,0, 1,5, 3H-4'), 1,78 (sl, 1,5, 3H-5') (Bohlmann et al., 1979).



Eupassessifolidina B (144)

RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 6,29 (dq, 1,0, H-3), 3,60 (dl, 10,0, 1,0, H-5), 4,14 (dd, 10,0, 10,0, H-6), 3,17 (dl, 10,0, 3,5, 3,0, ~1,5, H-7), 5,78 (dl, 6,0, ~1,5, H-8), 3,17 (dd, 15,0, 6,0, H-9a), 2,71 (dl, 15,0, H-9b), 6,26 (d, 3,5, H-13a), 5,58 (d, 3,0, H-13b), 4,54 (dd, 15,0, 1,0, H-14a), 4,42 (dd, 15,0, 1,0, H-14b), 2,41 (sl, 3H-15), 6,73 (qq, 7,0, 1,5, H-3'), 1,77 (dl, 7,0, 1,5, 3H-4'), 1,75 (sl, 1,5, 3H-5'), 4,03 (ddl, 5,0, OH) (Bohlmann et al., 1979).



(145)

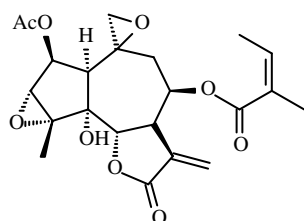
RMN ^1H : 2,63 (d, 10, H-1), 3,50 (H-3), 2,90 (dd, 10,0, H-5), 4,49 (dd, 12,0, 9,9, H-6), 3,06 (m, 9,0, 3,5, 3,0, 3,0, H-7), 5,69 (m, H-8), 2,33 (m, 2H-9), 6,32 (d, 3,5, H-13a), 5,55 (d, 3,0, H-13b), 4,32 (d, 12,0, H-14a), 4,10 (d, 12,0, H-14b), 1,64 (3H-15), 2,1 (m, H-2'), 2,0 (m, H-3'), 0,94, (d, 3H-4'), 0,91 (d, 3H-5').

RMN ^{13}C : 58,0 (C-1), 114,2 (C-2), 64,6 (C-3), 66,0 (C-4), 51,3^a (C-5), 75,4 (C-6), 49,8^a (C-7), 65,8 (C-8), 38,6 (C-9), 81,9 (C-10), 134,0 (C-11), 168,2 (C-12), 122,2 (C-13), 80,5 (C-14), 19,0 (C-15), 171,7 (C-1'), 43,4 (C-2'), 25,7 (C-3'), 22,3 (C-4', C-5') (Cox et al., 1979; Herz et al., 1979b).

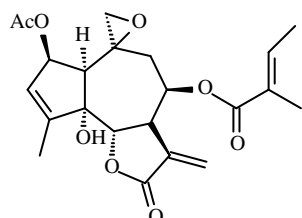
^aDeslocamentos que podem estar trocados; *multiplicidade não fornecida

Tabela 2. cont.

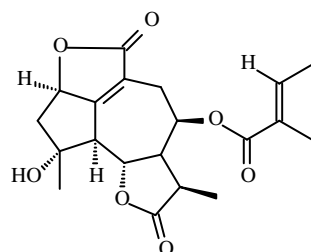
Esqueleto guaiano

8β-Angeloiloxi-5α-hidroxi-3.4.10.14-diepoxi-preepatundin-2-O-acetato (**146**)

RMN ¹H (CDCl₃, 270 MHz): 2,05 (d, 6,0, H-1), 5,68 (dl, 6,0, H-2), 5,75 (sl, H-3), 4,84 (d, 8,0, H-6), 4,16 (dddd, 8,0, 4,0, 3,5, H-7), 5,58 (ddd, 8,0, 4,0, H-8), 2,38 (dd, 15,0, 8,0, H-9a), 2,25 (dd, 15,0, H-9b), 6,38 (d, 3,5, H-13a), 5,62 (d, 3,5, H-13b), 2,70 (d, H-14a), 2,68 (d, H-14b), 1,98 (sl, 3H-15), 6,74 (qq, 7,0, 1,0, H-3'), 1,77 (dq, 7,0, 1,0, 3H-4'), 1,76 (dq, 3H-5'), 2,04 (s, COCH₃) (Bohlmann et al., 1978b).

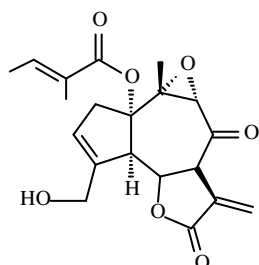
β-Tiglinoiloxi-5α-hidroxi-10.14-epoxi-preepatundin-2-O-acetato (**147**)

RMN ¹H (CDCl₃, 270 MHz): 5,42 (d, 6,0, H-2), 3,49 (s, H-3), 4,85 (d, 8,0, H-6), 4,21 (dddd, 8,0, 4,0, 3,5, H-7), 5,63 (m, 8,0, 4,0, H-8), 2,2-2,35 (m, 15,0, 8,0, H-9a), 2,2-2,35 (m, 15,0, H-9b), 6,40 (d, 3,5, H-13a), 5,61 (d, 3,5, H-13b), 2,66 (d, H-14a), 2,58 (d, H-14b), 1,66 (s, 3H-15), 6,06 (qq, 7,0, 1,0, H-3'), 1,92 (dq, 7,0, 1,0, 3H-4'), 1,79 (dq, 3H-5'), 2,10 (s, COCH₃) (Bohlmann et al., 1978b).

Eufoliorina (**148**)

RMN ¹H (CDCl₃, 270 MHz): 5,40 (m, H-2), 2,39[#] (dd, 12,0, H-3a), 1,36 (dd, 12,0, H-3b), 3,19 (d, 9,0, H-5), 4,62 (dd, 9,0, H-6), 2,70 (m, H-7), 5,54 (m, H-8), 2,98 (dd, 17,4, H-9a), 2,44 (m, H-9b), 2,70 (m, H-11), 1,14 (d, 8,0, 3H-13), 1,61 (3H-15), 6,70 (m, H-3'), 1,74 (m, 3H-4'), 1,74 (m, 3H-5') .

RMN¹³C (Me₂SO-d₆, 67,9 MHz): 165,9 (C-1), 81,5 (C-2), 29,8 (C-3), 83,1 (C-4), 38,8 (C-5), 75,8 (C-6), 48,2 (C-7), 66,9 (C-8), 45,6 (C-9), 128,3 (C-10), 56,9 (C-11), 177,7 (C-12), 11,6 (C-13), 175,0 (C-14), 26,2 (C-15), 166,7 (C-1'), 122,7 (C-2'), 138,8 (C-3'), 14,4 (C-4'), 12,0 (C-5') (Herz et al., 1977).

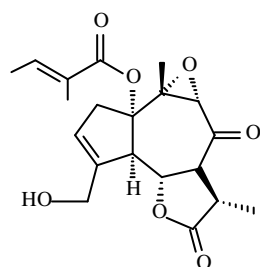
Euperfolido (**149**)

RMN ¹H (270 MHz): 3,36 (dd, 15,0, 6,0, H-2a), 2,49 (d, 15,0, H-2b), 5,72 (d, 6,0, H-3), 3,42 (d, 11,0, H-5), 4,12 (dd, 11,0, 10,0, H-6), 3,10 (ddd, 10,0, 3,0, H-7), 3,48 (s, H-9), 6,24 (d, 3,0, H-13a), 5,52 (d, H-13b), 1,80 (s, 3H-14), 4,52 (d, 10,0, H-15a), 4,34 (d, 10,0, H-15b), 6,72 (qq, 7,0, 1,0, H-3'), 1,76 (dq, 7,0, 1,0, 3H-4'), 1,73 (dq, 1,0, 3H-5') (Bohlmann et al., 1977).

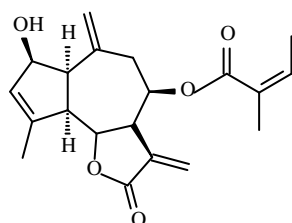
[#]Sinal parcialmente obscurecido

Tabela 2. cont.

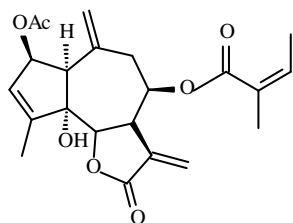
Esqueleto guaiano

11,13 α -Di-hidroeuferfolido (150)

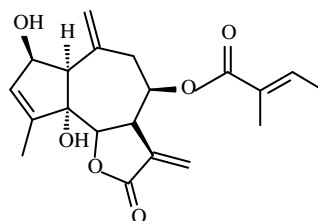
RMN ^1H (270 MHz): 3,33 (dd, 15,0, 6,0, H-2a), 2,45 (d, 15,0, H-2b), 5,46 (d, 6,0, H-3), 3,40 (d, 11,0, H-5), 4,37 (dd, 11,0, 10,0, H-6), 2,64 (dd, 10,0, 7,0, 3,0, H-7), 3,45 (s, 15,0, H-9), 2,81 (dq, 7,0, H-11), 1,15 (d, 7,0, 3,0, 2H-13), 1,81 (3H-14), 4,42 (d, 10,0, H-15a), 4,30 (d, 10,0, H-15b), 6,76 (qq, 7,0, 1,0, H-3'), 1,79 (dl, 7,0, 1,0, 3H-4'), 1,77 (sl, 1,0, 3H-5') (Bohlmann et al., 1977a).

8 β -Angeloiloxi-preeupatudina (151)

RMN ^1H (CDCl₃, 270 MHz): 3,19 (dd, 11,0, 5,5-6,0, H-1), 4,73 (dl, 5,5-6,0, H-2), 5,73 (dq, 1,0, H-3), 2,66 (ddl, 11,0, 10,0, H-5), 4,63 (dd, 10,0, 9,0, H-6 β), 3,20 (dddd, 9,0, 3,5, 3,5, H-7), 5,55 (ddd, 7,0, 7,0, 3,5, H-8), 2,88 (dd, 14,0, 7,0, H-9a), 2,75 (dd, 14,0, 7,0, H-9b), 6,32 (d, 3,5, H-13a), 5,53 (d, H-13b), 5,13 (sl, H-14a), 5,12 (sl, H-14b), 1,98 (sl, 1,0, 3H-15), 6,06 (qq, 7,0, 1,0, H-3'), 1,90 (dq, 7,0, 1,0, 3H-4'), 1,77 (dq, 1,0, 3H-5') (Bohlmann et al., 1977a).

8 β -Angeloiloxi-5 α -hidroxi-preeupatudina-2-acetato (152)

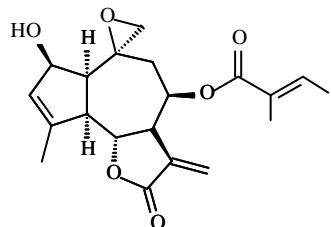
RMN ^1H (CDCl₃, 270 MHz): 3,20 (d, 11,0, 5,5-6,0, H-1), 5,68 (dl, 5,5-6,0, H-2), 5,80 (dq, 1,0, H-3), 4,81 (d, 10,0, 9,0, H-6), 3,70 (dddd, 9,0, 3,5, 3,5, H-7), 5,52 (ddd, 7,0, 7,0, 3,5, H-8), 2,92 (dd, 14,0, 7,0, H-9a), 2,82 (dd, 14,0, 7,0, H-9b), 6,31 (d, 3,5, H-13a), 5,56 (d, 3,5, H-13b), 5,09 (sl, H-14a), 5,08 (sl, H-14b), 1,95 (sl, 1,0, 3H-15), 6,07 (qq, 7,0, 1,0, H-3'), 1,91 (dq, 7,0, 1,0, 3H-4'), 1,79 (dq, 1,0, 3H-5'), 2,00 (s, COCH₃) (Bohlmann et al., 1977a).

5 α -Hidroxi-8 β -tigloiloxi-preeupatudina (153)

RMN ^1H (CDCl₃, 270 MHz): 2,98 (d, 11,0, 5,5-6,0, H-1), 4,83 (dl, 5,5-6,0, H-2), 5,79 (dq, 1,0, H-3), 4,81 (d, 9,0, H-6), 3,70 (dddd, 9,0, 3,5, 3,5, H-7), 5,52 (ddd, 7,0, 7,0, 3,5, H-8), 2,92 (dq, 14,0, 7,0, H-9a), 2,82 (dd, 14,0, 7,0, H-9b), 6,31 (d, 3,5, H-13a), 5,56 (d, H-13b), 5,14 (sl, H-14a), 5,10 (sl, H-14b), 1,95 (sl, 1,0, 3H-15), 6,73 (qq, 7,0, 1,0, H-3'), 1,76 (dq, 7,0, 1,0, 3H-4'), 1,75 (dq, 1,0, 3H-5'), 2,00 (s, COCH₃) (Bohlmann et al., 1977a).

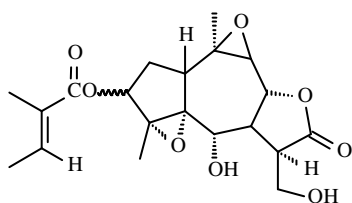
Tabela 2. cont.

Esqueleto guaiano



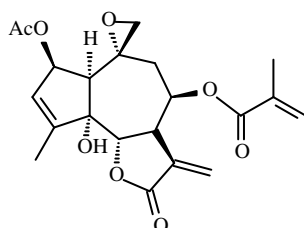
8β-Tiglinoiloxi-preeupatudin-10.15-epóxido (154)

RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 2,08 (dd, 8,0, 7,0, H-1 α), 4,83 (dl, 7,0, H-2), 5,74 (sl, 1,0, H-3), 2,62 (dd, 11,0, 8,0, H-5), 4,74 (dd, 11,0, 9,0, H-6), 3,20 (dddd, 9,0, 3,5, 3,5, H-7), 5,56 (ddd, 8,0, 7,0, 3,5 H-8), 2,02 (dd, 14,0, 7,0, H-9a), 2,91 (ddd, 14,0, 8,0, 1,0, H-9b), 6,36, (d, 3,5, H-13a), 5,57 (d, H-13b), 2,78 (d, H-14a), 2,72 (dd, 1,0, H-14b), 2,02 (sl, 1,0, 3H-15), 6,73 (qq, 7,0, 1,0, H-3'), 1,76 (dq, 7,0, 1,0, 3H-4'), 1,73 (dq, 1,0, 3H-5') (Bohlmann et al., 1977a; Boeker et al., 1986).



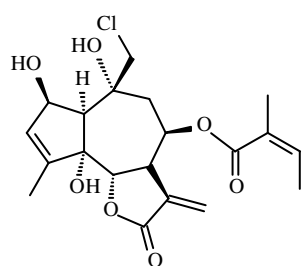
Eufoliatina (155)

RMN ^1H ($\text{Me}_2\text{SO}-d_6$, 270 MHz): 2,40 (m, H-1), 2,11 (ddd, 15,0, 5,0, 2,0, H-2a), 1,90 (ddd, 15,0, 5,0, 2,0, H-2b), 5,30 (sl, H-3), 3,34 (H-6), 2,74 (m, H-7), 4,81 (dd, 10,0, 10,0, H-8), 2,74 (m, H-9), 2,40 (m, H-11), 3,83, (m, 2H-13), 1,44 (3H-14), 1,05 (3H-15), 6,93 (m, H-3'), 1,80 (m, 3H-4', 3H-5'), 6,97 (OH), 5,96 (OH) (Herz et al., 1977).



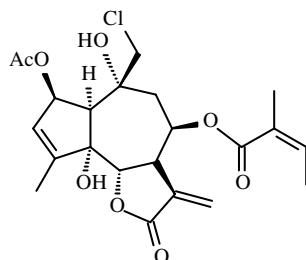
Acetato de euparotina (156)

RMN ^1H (CDCl_3): 2,1 (H-1), 5,7 (m, H-2), 5,7 (m, H-3), 4,80 (d, 8,0, H-6), 4,2 (m, H-7), 5,7 (m, H-8), 2,41 (dd, 10,0, 3,0, H-9a), 2,18 (dd, 10,0, 4,0, H-9b), 6,37, (d, 3,0, H-13a), 5,65 (d, 3,0, H-13b), 2,68 (s, 2H-14), 2,00 (3H-15), 6,1 (m H-3'), 2,00 (m, 3H-4'), 1,8 (m, 3H-5') (Kupchan et al., 1969; Kupchan et al., 1967; Kupchan et al., 1968).



Eupaclorina (157)

RMN ^1H ($\text{DMSO}-d_6$): 2,70 (m, H-1), 4,5 (m, H-2), 5,7 (m, H-3), 4,28 (d, 8,0, H-6), 4,5 (m, H-7), 5,7 (m, H-8), 2,2 (m, H-9), 6,13 (d, 3,0, H-13a), 5,48 (d, 3,0, H-13b), 3,86 (d, 11,0, H-14a), 3,63 (d, 11,0, H-14b), 1,9 (3H-15), 6,1 (m H-3'), 1,9 (m, 2H-4'), 1,7 (m, 3H-5') (Kupchan et al., 1968; Kupchan et al., 1969).

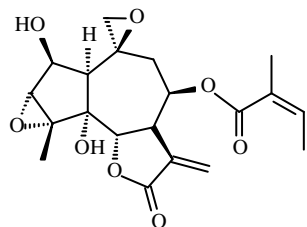


Acetato de eupaclorina (158)

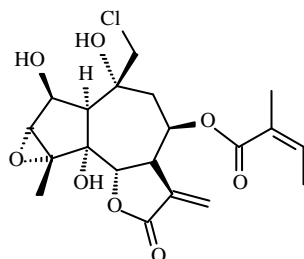
RMN ^1H (CDCl_3): 2,71 (d, 5,0, H-1), 5,8 (m, H-2), 5,8 (m, H-3), 4,80 (d, 8,0, H-6), 4,6 (m, H-7), 5,6 (m, H-8), 2,4 (m, 2H-9), 6,32 (d, 3,0, H-13a), 5,55 (d, 3,0, H-13b), 3,53 (s, 2H-14), 2,00 (3H-15), 6,1 (m H-3'), 2,0 (m, 3H-4'), 1,8 (m, 3H-5'), 1,98 (s, COCH_3) (Kupchan et al., 1968; Kupchan et al., 1969).

Tabela 2. cont.

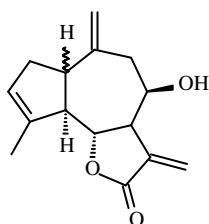
Esqueleto guaiano

10-*epi*-Eupatoroxina (**159**)

RMN ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 1,48 (d, 5,0, H-1), 4,5 (m, H-2), 3,38 (sl, H-3), 5,08 (dd, 8,0, 1,0, H-6), 4,1 (m, H-7), 5,65 (m, H-8), 3,3 (m, 2H-9), 6,24 (d, 3,0, H-13a), 5,65 (d, 3,0, H-13b), 2,7 (m, 2H-14), 1,59 (s, 3H-15), 6,1 (m H-3'), 2,0 (m, 3H-4'), 1,8 (m, 3H-5'), 5,23 (d, 3,0, OH), 5,49 (d, 1,0, OH) (Kupchan et al., 1968; Kupchan et al., 1969).

Eupacloroxina (**160**)

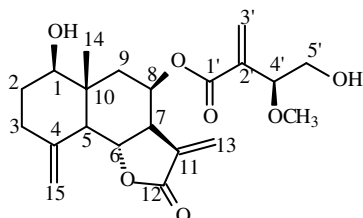
RMN ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): 2,5 (m, H-1), 4,4 (m, H-2), 3,37 (m, H-3), 5,02 (d, 8,0, H-6), 4,8 (m, H-7), 5,8 (m, H-8), 2,6 (m, 2H-9), 6,20 (d, 4,0, H-13a), 5,53 (d, 3,0, H-13b), 3,81 (d, 12,0, H-14a), 3,66 (d, 12,0, H-14b), 1,60 (s, 3H-15), 6,1 (m, H-3'), 1,9 (m, 3H-4'), 1,8 (m, 3H-5') (Kupchan et al., 1968; Kupchan et al., 1969).

Ligustrina (**161**)

RMN ^1H (CDCl_3): 4,42 (d, 8,5, H-6), 5,03 (s, H-14a), 4,97 (s, H-14b), 6,38 (d, 3,5, H-13a), 5,63 (d, 3,5, H-13b), 1,85 (sl, 3H-15) (Romo et al., 1968; Quijano et al., 1980).

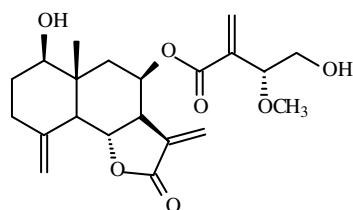
Tabela 2. cont.

Esqueleto eudesmano

4' (R)- ou 4' (S)-8β-[(2-Hidroxi-1-metoxietil)-acriloiloxi]reinosina (**162**)

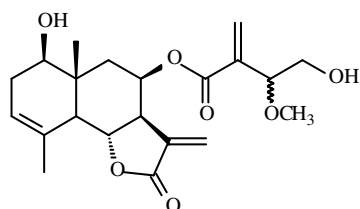
RMN ¹H (CDCl₃, 500 MHz): 3,53 (dd, 11,3, 4,4, H-1), 1,84 (m, H-2a), 1,60 (m, H-2b), 2,36 (m, H-3a), 2,15 (m, H-3b), 2,27 (d, 10,7, H-5), 4,52 (t, 11,1, H-6), 2,86 (ddd, 11,1, 5,7, 3,2, H-7), 5,85 (d, 3,8, 2,5, H-8), 2,42 (dd, 15,1, 2,5, H-9a), 1,66 (dd, 15,1, 3,8, H-9b), 6,16 (d, 3,2, H-13a), 5,45 (d, 3,2, H-13b), 1,00 (s, 3H-14), 5,04 (s, H-15a), 4,97 (s, H-15b), 6,31 (s, H-3'a), 5,94 (s, H-3'b), 4,21 (dd, 6,9, 2,5, H-4'), 3,69 (m, H-5'a), 3,48 (m, H-5'b), 3,33 (s, OCH₃).

RMN ¹³C (CDCl₃, 125 MHz): 78,5 (C-1), 30,9 (C-2), 33,3 (C-3), 136,7 (C-4), 53,3 (C-5), 74,9 (C-6), 52,0 (C-7), 66,6 (C-8), 40,3 (C-9), 42,6 (C-10), 134,3 (C-11), 169,5 (C-12), 119,6 (C-13), 13,7 (C-14), 111,0 (C-15), 165,1 (C-1'), 141,6 (C-2'), 127,5 (C-3'), 80,3 (C-4'), 65,3 (C-5'), 57,3 (OCH₃) (Lang et al., 2000).

4' (S)- ou 4' (R)-8β-[(2-Hidroxi-1-metoxietil)-acriloiloxi]reinosina (**163**)

RMN ¹H (CDCl₃, 500 MHz): 3,53 (dd, 11,3, 4,4, H-1), 1,84 (m, H-2a), 1,60 (m, H-2b), 2,36 (m, H-3a), 2,15 (m, H-3b), 2,27 (d, 10,7, H-5), 4,52 (t, 11,1, H-6), 2,86 (ddd, 11,1, 5,7, 3,2, H-7), 5,82 (d, 3,8, 2,5, H-8), 2,43 (dd, 15,1, 2,5, H-9a), 1,66 (dd, 15,1, 3,8, H-9b), 6,17 (d, 3,2, H-13a), 5,46 (d, 3,2, H-13b), 0,98 (s, 3H-14), 5,04 (s, H-15a), 4,97 (s, H-15b), 6,32 (s, H-3'a), 5,93 (s, H-3'b), 4,21 (dd, 6,9, 2,5, H-4'), 3,69 (m, H-5'a), 3,48 (m, H-5'b), 3,34 (s, OCH₃).

RMN ¹³C (CDCl₃, 125 MHz): 78,5 (C-1), 30,9 (C-2), 33,3 (C-3), 136,7 (C-4), 53,3 (C-5), 75,0 (C-6), 51,9 (C-7), 66,7 (C-8), 40,2 (C-9), 42,6 (C-10), 134,3 (C-11), 169,5 (C-12), 119,5 (C-13), 13,7 (C-14), 111,0 (C-15), 165,1 (C-1'), 141,6 (C-2'), 127,5 (C-3'), 80,3 (C-4'), 65,3 (C-5'), 57,3 (OCH₃) (Lang et al., 2000).

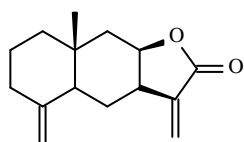
8β-[(2-Hidroxi-1-metoxietil)-acriloiloxi]balchanina (**164**)

RMN ¹H (CDCl₃, 500 MHz): 3,66 (m, H-1), 2,28 (m, H-2a), 1,96 (m, H-2b), 5,35 (m, H-3), 2,55 (d, 9,5, H-5), 4,52 (t, 10,7, H-6), 3,06 (m, 5,7, H-7), 5,80 (dd, 3,2, 2,5, H-8), 2,37 (dd, 15,1, H-9a), 1,71 (dd, 15,1, 3,2, H-9b), 5,99 (d, 3,2, H-13a), 5,41 (d, 3,2, H-13b), 1,07 (s, 3H-14), 1,83 (s, 3H-15), 6,35 (s, H-3'a), 5,87 (s, H-3'b), 4,18 (dd, 6,9, 3,2, H-4'), 3,57 (m, H-5'a), 3,40 (m, H-5'b), 3,29 (s, OCH₃).

RMN ¹³C ((CD₃)₃CO, 125 MHz): 74,9 (C-1), 32,0 (C-2), 122,3 (C-3), 133,3 (C-4), 51,2 (C-5), 77,6 (C-6), 53,2 (C-7), 67,4 (C-8), 39,3 (C-9), 40,9 (C-10), 138,5 (C-11), 169,4 (C-12), 117,8 (C-13), 13,8 (C-14), 22,8 (C-15), 165,6 (C-1'), 145,3 (C-2'), 126,6 (C-3'), 81,4 (C-4'), 65,2 (C-5'), 56,8 (OCH₃) (Lang et al., 2000).

Tabela 2. cont.

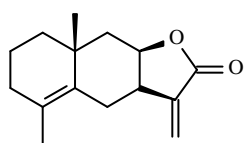
Esqueleto eudesmano



(165)

RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 1,61 (ddd, 12,0, 3,0, 3,0, H-1a), 1,25 (ddd, 12,0, 12,0, 4,0, H-1b), 1,57 (m, 6,0, 4,0, 1,0, H-2a), 1,57 (m, 12,0, 12,0, 3,0, H-2b), 2,35 (dddd, 13,0, 2,0, 2,0, 1,5, H-3a), 2,01 (ddq, 13,0, 12,0, 6,0, 1,5, H-3b), 0,85 (dl, 12,0, 2,5, H-5), 1,75 (ddd, 14,0, 6,5, H-6a), 1,34 (ddd, 14,0, 12,0, 11,0, 2,5, H-6b), 2,98 (dddl, 11,0, 6,5, 5,0, 1,0, H-7), 4,51 (ddd, 5,0, 5,0, 2,0, H-8), 2,21 (dd, 2,0, H-9a), 1,5 (dd, 5,0, H-9b), 6,14 (d, 1,0, H-13a), 5,59 (d, 1,0, H-13b), 0,84 (s, 3H-14), 4,78 (ddd, 1,5, H-15a), 4,45 (ddd, 1,5, H-15b) (Bohlmann et al., 1978d)

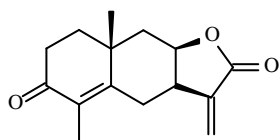
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 90 MHz): 41,3 (C-1), 22,7 (C-2), 37,9 (C-3), 148,9 (C-4), 44,0 (C-5), 27,5 (C-6), 40,6 (C-7), 76,8 (C-8), 41,0 (C-9), 34,3 (C-10), 142,3 (C-11), 170,6 (C-12), 120,1 (C-13), 17,7 (C-14), 106,6 (C-15) (Okunade e Wiemer, 1985; Hubert et al., 1987).



(166)

RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 1,45-1,75 (m, H-1, H-2), 1,97 (m, H-3, H-5), 2,81 (dd, 13,5, 7,5, H-6a), 1,97 (m, 13,5, 10,0, H-6b), 3,05 (dddd, 10,0, 7,5, 7,5, 2,5, H-7), 4,50 (ddd, 7,5, 7,5, H-8), 1,74 (d, 7,5, 2H-9), 6,24 (d, 2,5, H-13a), 5,6 (d, H-13b), 1,08 (s, 3H-14), 1,66 (sl, 3H-15). (Bohlmann et al., 1978).

RMN ^{13}C (CDCl_3): 41,4 (C-1), 22,7 (C-2), 37,2 (C-3), 135,0 (C-4), 145,0 (C-5), 27,6 (C-6), 40,0 (C-7), 76,4 (C-8), 40,1 (C-9), 34,0 (C-10), 140,3 (C-11), 170,4 (C-12), 120,6 (C-13), 17,3 (C-14), 21,1 (C-15) (Okunade e Wiemer, 1985; Hubert et al., 1987).



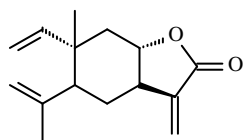
(167)

RMN ^1H (CDCl_3): 2,47 (ddl, 12,3, 3,0, H-1a), 2,06 (dt, H-1b), 2,65 (m, H-2a, H-2b), 3,06 (dd, 13,0, 7,2, H-6a), 1,95 (dd, 13,8, 4,5, H-6b), 3,23 (m, H-7), 4,62 (ddd, 8,4, 8,4, 2,6, H-8), 2,23 (t, 12,2, H-9a), 1,76 (dd, 11,1, 3,0, H-9b), 6,37 (d, 3,0, H-13a), 5,72 (d, 2,5, H-13b), 1,25 (s, 3H-14), 1,83 (sl, 3H-15).

RMN ^{13}C (CDCl_3): 42,5 (C-1), 34,7 (C-2), 197,8 (C-3), 130,0 (C-4), 158,7 (C-5), 29,7 (C-6), 39,6 (C-7), 74,6 (C-8), 35,2 (C-9), 33,9 (C-10), 138,6 (C-11), 169,7 (C-12), 123,1 (C-13), 11,2 (C-14), 25,0 (C-15) (Okunade e Wiemer, 1985).

Tabela 2. cont.

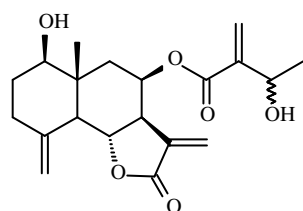
Esqueleto eudesmano



(168)

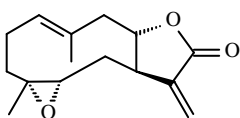
RMN ^1H (CDCl_3 , 270 MHz): 5,72 (dd, 17,5, 11,0, H-1), 4,94 (dd, 11,0, 1,0, H-2a), 4,90 (dd, 17,5, 1,0, H-2b), 4,92 (sl, H-3a), 4,68 (H-3b), 2,01 (dd, H-5), 2,16 (m, \sim 9,0, H-6a), 1,93 (m, \sim 3,0, H-6b), 3,28 (dddd, \sim 9,0, 7,0, 3,5, 3,0, \sim 3,0, H-7), 4,80 (ddd, 10,5, 7,0, 5,5, H-8), 1,95 (m, 13,0, 10,5, H-9a), 1,30 (dd, 13,0, 5,5, H-9b), 6,34 (d, 3,5, H-13a), 5,55 (d, 3,0, H-13b), 1,05 (s, 3H-14), 1,73 (sl, 3H-15) (Bohlmann e Dutta, 1979).

RMN ^{13}C (CDCl_3): 148,0 (C-1), 113,0 (C-2), 111,0 (C-3), 137,3 (C-4), 46,1 (C-5), 26,5 (C-6), 40,2 (C-7), 75,8 (C-8), 39,2 (C-9), † (C-10), 145,7 (C-11), † (C-12), 120,3 (C-13), 16,4 (C-14), 19,3 (C-15) (Okunade e Wiemer, 1985).



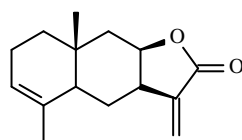
Trichomatolido D (169)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 200 MHz): 3,54 (dd, 11,2, 4,8, H-1), 1,20-1,90[#] (H-2a, H-2b, H-3), 2,28 (dl, 11,0, H-5), 4,53 (dd, 11,0, 11,0, H-6), 2,88 (dq, 11,0, 3,0, H-7), 5,84[#] (tl, 3,0, H-8), 2,42 (dd, 15,5, 2,5, H-9a), 1,64 (dd, 15,5, 4,0, H-9b), 6,17 (d, 3,0, H-13a), 5,47 (d, 3,0, H-13b), 0,99 (s, 3H-14), 5,04 (sl, H-15a), 4,97 (sl, H-15b), 6,13 (sl, H-3'a), 5,88 (sl, H-3'b), 4,61 (q, 6,8, H-4'), 1,38 (d, 6,8, 3H-5') (Ober et al., 1984b; Lang et al., 2000).



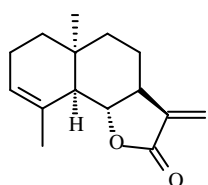
(170)

RMN ^1H (CDCl_3): 5,45 (tl, H-1), 2,41 (m, H-2), 1,24 (m, H-3), 2,52 (dd, 10,1, 4,1, H-5), 2,24 (m, H-6a), 1,65 (ddd, 10,6, 10,1, 4,1, H-6b), 2,88 (m, H-7), 4,43 (ddl, 7,6, 6,8, 4,3, H-8), 2,76 (dl, 11,1, H-9a), 2,24 (m, H-9b), 6,34 (d, 3,0, H-13a), 5,60 (d, 2,6, H-13b), 1,73 (s, 3H-14), 1,30 (s, 3H-15) (Hubert et al., 1987).



(171)

RMN ^{13}C (CDCl_3): 40,9 (C-1), 22,1 (C-2), 122,2 (C-3), 132,9 (C-4), 43,9 (C-5), 27,5 (C-6), 41,2 (C-7), 76,9 (C-8), 37,8 (C-9), 30,8 (C-10), 142,0 (C-11), 171,0 (C-12), 120,0 (C-13), 17,2 (C-14), 21,0 (C-15) (Hubert et al., 1987).



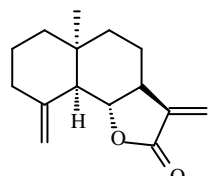
Morifolina A (172)

RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz): 5,38 (m, H-3), 4,58 (dd, 11,2, 11,0, H-6), 3,24 (m, H-7), 6,25 (d, 3,5, H-13a), 5,50 (d, 3,2, H-13b), 0,82 (s, 3H-14), 1,81 (s, 3H-15) (González et al., 1985a).

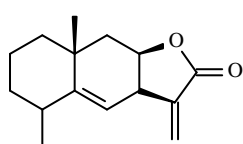
†Sinais não fornecidos; #sinais parcialmente obscurecidos

Tabela 2. cont.

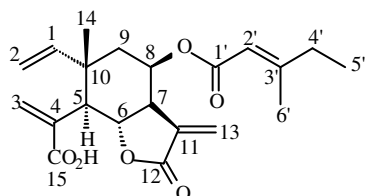
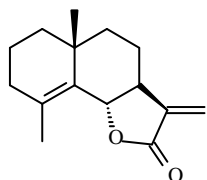
Esqueleto eudesmano



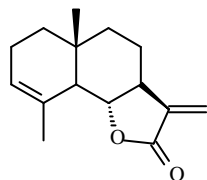
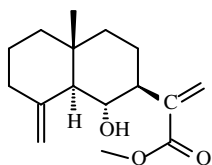
Morifolina B (173)



(174)

Ácido 8 β -[3-metil-pent-2E-enoiloxi]-elemacronquistantus (175)

Arbusculina B (176)

 α -ciclocostunolido (177)

Quadrangulina A (178)

RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz): 1,63 (d, 11,2, H-5), 4,77 (dd, 11,2, 10,3, H-6), 3,24 (m, H-7), 0,75 (s, H-14), 4,91 (d, 1,0, H-15a), 4,75 (d, 1,0, H-15b), (González et al., 1985a).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 90 MHz): 41,0 (C-1), 22,2 (C-2), 36,8 (C-3), 41,1 (C-4), 133,0 (C-5), 122,3 (C-6), 46,3 (C-7), 77,0 (C-8), 42,2 (C-9), 34,3 (C-10), 142,1 (C-11), 170,6 (C-12), 119,9 (C-13), 17,2 (C-14), 17,6 (C-15) (Okunade e Wiemer, 1985; Hubert et al., 1987).

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 5,74 (dd, 17,5, 11,0, H-1), 4,95 (d, 11,0, H-2a), 4,90 (d, 17,5, H-2b), 6,61 (s, H-3a), 5,73 (s, H-3b), 3,26 (d, 12,0, H-5), 4,71 (t, 12,0, H-6), 2,93 (ddddl, 12,0, 3,5, 3,0, 2,5, H-7), 5,79 (ddd, 3,0, 2,5, 2,5, H-8), 1,94 (dd, 15,0, 2,5, H-9a), 1,87 (dd, 15,0, 3,0, H-9b), 6,12 (d, 3,5, H-13a), 5,50 (d, 3,0, H-13b), 1,13 (s, 3H-14), 5,60 (tq, 1,0, H-2'), 2,19 (dq, 7,5, 1,0, 2H-4'), 1,17 (t, 7,5, 3H-5'), 2,18 (d, 1,0, 3H-6'). (Bohlmann et al., 1985c).

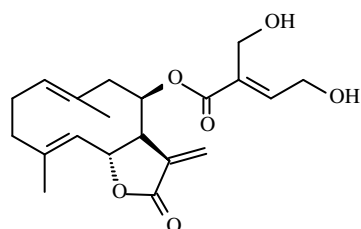
RMN ^1H (CDCl_3 , 60 MHz): 4,52 (dq, 11,5, 1,5, H-6), 2,53 (dt, 11,0, 3,0, H-7), 1,11 (3H-14), 6,09 (d, 3,0, H-13a), 5,52 (d, 3,0, H-13b), 1,86 (d, ~1,0, 3H-15), (Irwin e Geissman, 1969; González et al., 1985a; González et al., 1985b).

RMN ^1H (CDCl_3 , 60 MHz): 5,35 (sl, 2H-3), 3,84 (dd, 11,0, 10,0, H-6), 6,00 (d, 3,0, H-13a), 5,38 (d, 3,0, H-13b), 0,90 (s, 3H-14), 1,84 (sl, 3H-15), (Irwin e Geissman, 1969; González et al., 1985a; González et al., 1985b).

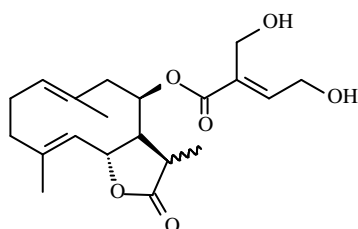
RMN ^1H (CDCl_3 , 60 MHz): 3,92 (t, 10,0, H-6), 6,28 (sl, H-13a), 5,71 (sl, H-13b), 0,80 (s, 3H-14), 4,95 (sl, H-15a), 4,68 (sl, H-15b), 3,74 (s, OCH_3) (Irwin e Geissman, 1969; González et al., 1985b).

Tabela 3. Estruturas de lactonas sesquiterpênicas cujos dados de RMN ^1H e ^{13}C não foram encontrados ou não tivemos acesso.

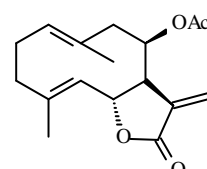
Esqueleto germacrano do tipo melampolido



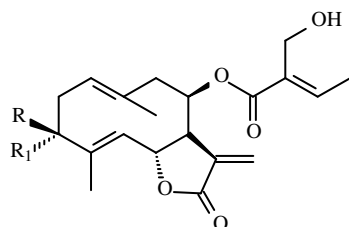
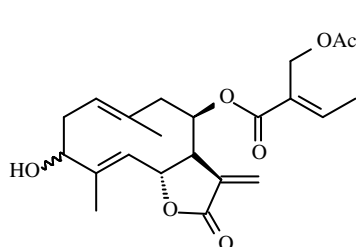
(179)



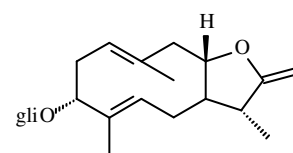
(180)



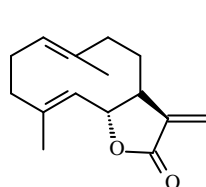
(181)

(182) R = H, R₁ = COCH₃(183) R = COCH₃, R₁ = H

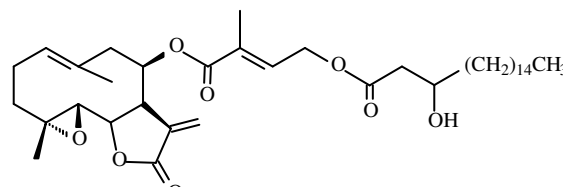
(184)



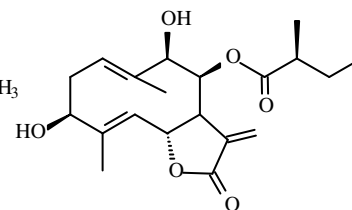
(185)



(186)

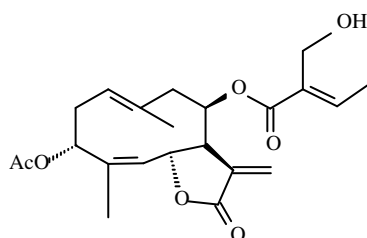


(187)

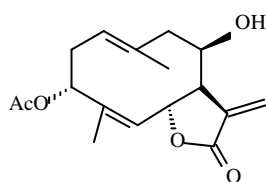


(188)

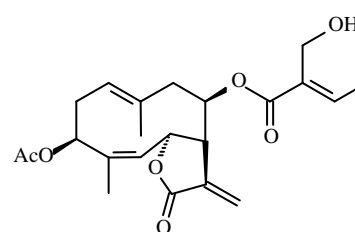
Esqueleto germacrano do tipo heliangolido



(189)



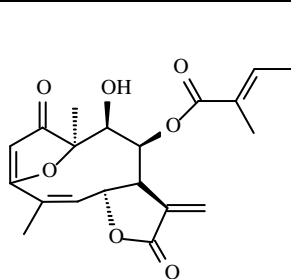
(190)



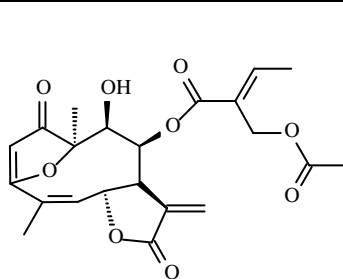
(191)

Tabela 3. cont.

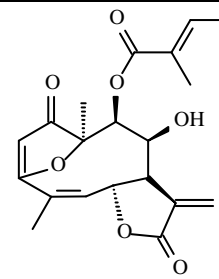
Esqueleto germacrano do tipo heliangolido



(192)

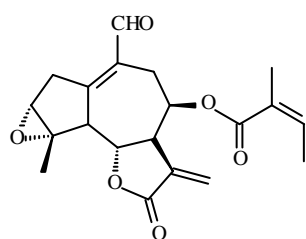


(193)

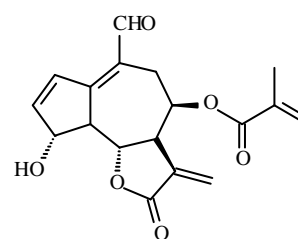


(194)

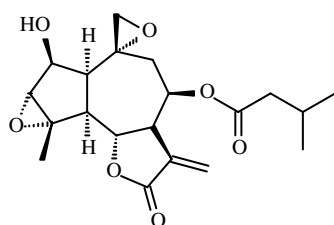
Esqueleto guaiano



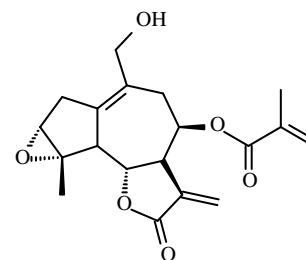
(195)



(196)

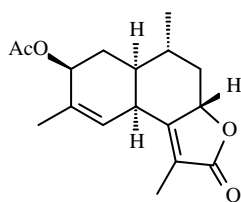


(197)

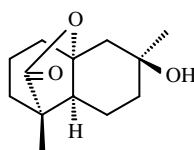


(198)

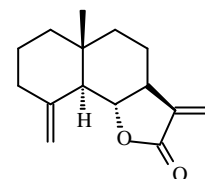
Esqueleto eudesmano



(199)



(200)



(201)

Tabela 4. Estruturas dos outros terpenos isolados de *Eupatorium*.

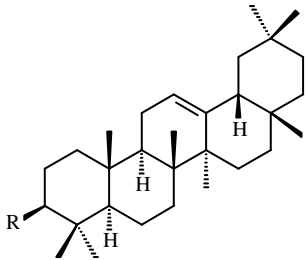
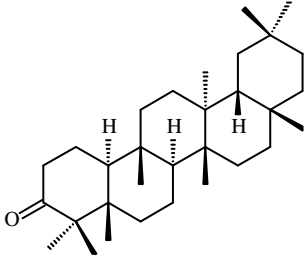
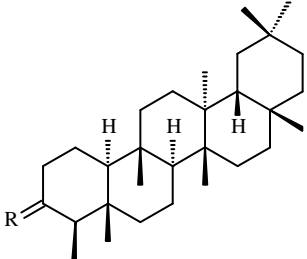
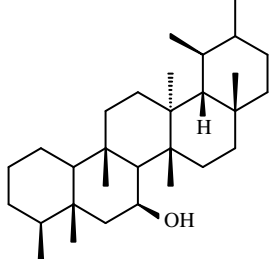
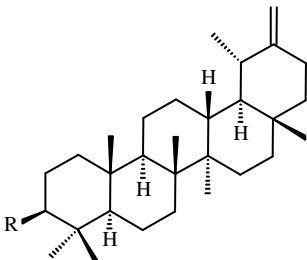
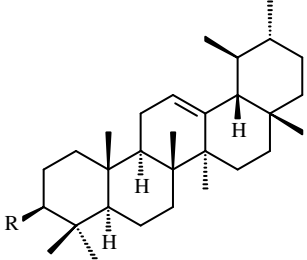
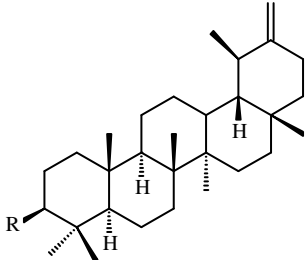
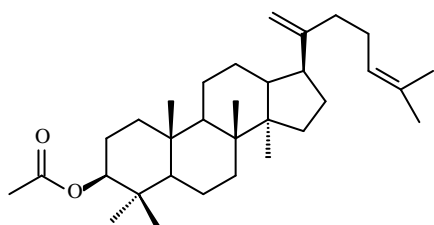
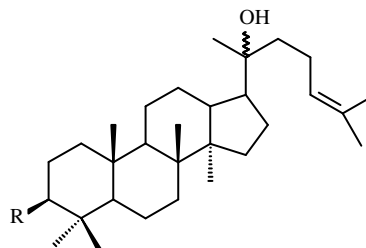
Triterpenos de esqueleto oleanano		Triterpenos de esqueleto glutinano
		
(202) R = OH		(205)
(203) R = OCOCH ₃		
(204) R = OCO(CH ₂) ₁₄ CH ₃		
Triterpenos de esqueleto friedelano		
		
(206) R = O		(209)
(207) R = β-OH		
(208) R = α-OH		
Triterpenos de esqueleto ursano		
		
(210) R = OCO(CH ₂) ₁₄ CH ₃	(213) R = OH	(215) R = OCOCH ₃
(211) R = OCOCH ₃	(214) R = OCOCH ₃	(216) R = OH
(212) R = OH		

Tabela 4. cont.

Triterpenos de esqueleto damarano



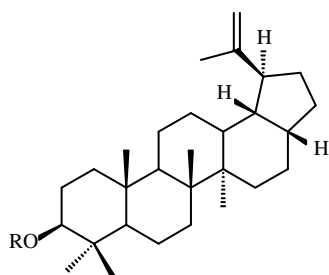
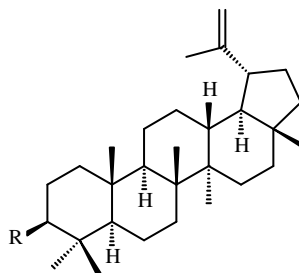
(217)



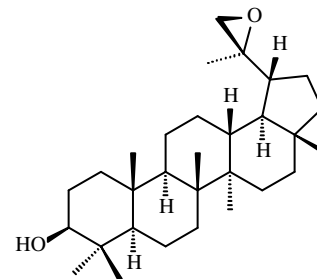
(218) R = OH

(219) R = OCOCH₃

Triterpenos de esqueleto lupano

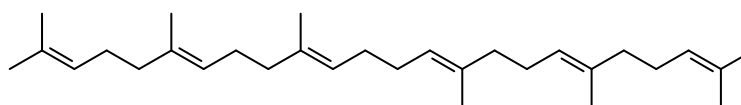
(220) R = mistura de ácido
palmítico, heptanóico e
araquinídeo(221) R = OCOCH₃

(222) R = OH



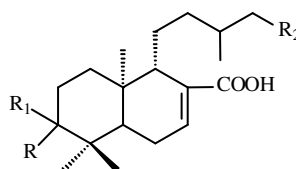
(223)

Triterpenos de esqueleto linear



(224)

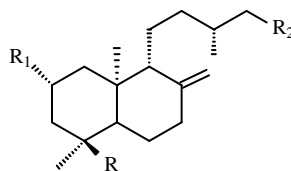
Diterpenos de esqueleto labdano



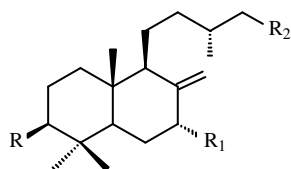
	R	R ₁	R ₂
(225)	H	H	CH ₂ OH
(226)	H	H	CH ₂ OCOCH ₃
(227)	OH	Ogli	CH ₂ OH
(228)	OH	OH	CH ₂ OH

Tabela 4. cont.

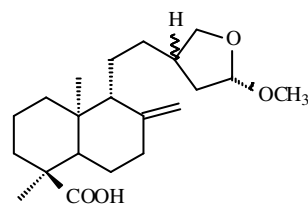
Diterpenos de esqueleto labdano



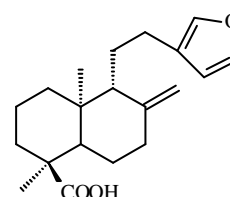
N ^o S	R	R ₁	R ₂
(229)	COOH	H	COOCH ₃
(230)	COOH	H	CH ₂ OH
(231)	CH ₃	O-iso-valeroila	COOH
(232)	CH ₃	O-tigloila	COOH



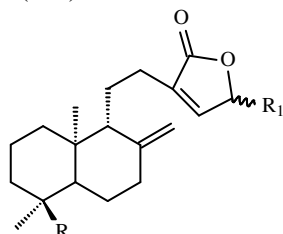
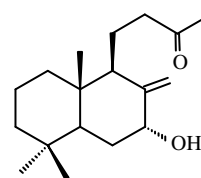
N ^o S	R	R ₁	R ₂
(233)	H	OH	COOH
(234)	H	OCOCH ₃	COOH
(235)	H	OCOCH ₃	COOCH ₃
(236)	OH	OH	COOH



(237)



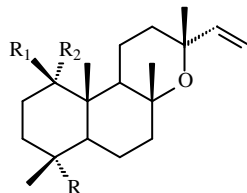
(238)

(239) R = COOCH₃, R₁ = OCH₃(240) R = COOH, R₁ = H

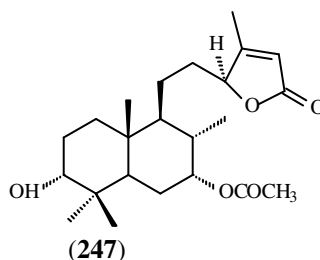
(241)

Tabela 4. cont.

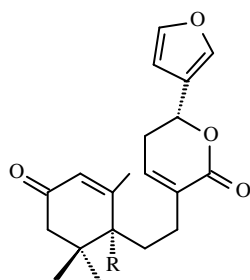
Diterpenos de esqueleto labdano



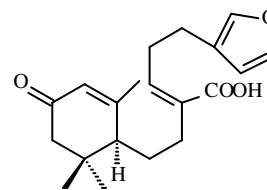
N ^o S	R	R ₁	R ₂
(242)	CH ₂ OH	H	H
(243)	CH ₂ OAc	H	H
(244)	CH ₂ OH	OH	H
(245)	CH ₂ OAc	OH	H
(246)	CH ₂ OAc	OAc	H



Diterpenos de esqueleto seco-labdano



(248) R = H
 (249) R = OH



(250)

Diterpenos de esqueleto friedolabdano

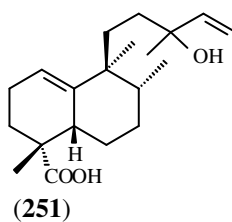
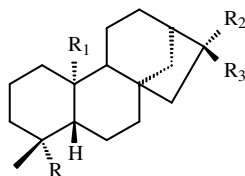
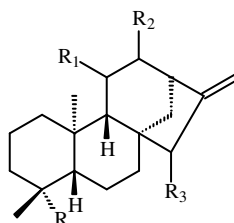


Tabela 4. cont.

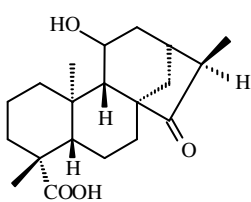
Diterpenos de esqueleto caurânô



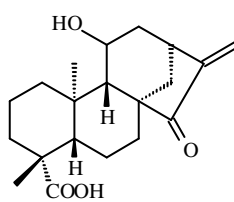
Nº S	R	R ₁	R ₂	R ₃
(252)	COOH	CH ₃	OH	H
(253)	COOH	CH ₃	COOH	H
(254)	COOH	CH ₃	CH ₂ OH	OH
(255)	COOH	CH ₃	OCogli	OH
(256)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OH
(257)	CH ₃	OH	CH ₃	OH



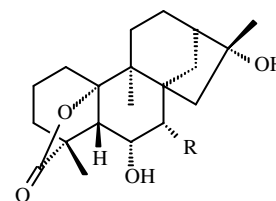
Nº S	R	R ₁	R ₂	R ₃
(258)	COOH	OH	H	OH
(259)	COOH	OH	OH	OH
(260)	COogli	H	H	OH
(261)	COOH	H	H	H



(262)



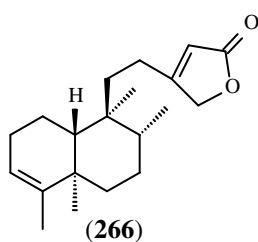
(263)



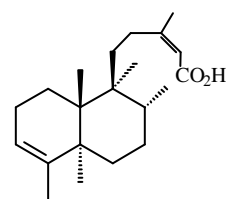
(264) R = OH

(265) R = H

Diterpenos de esqueleto clerodano



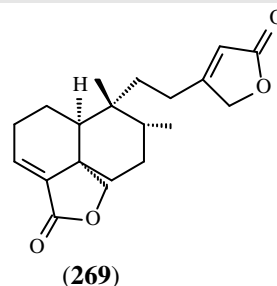
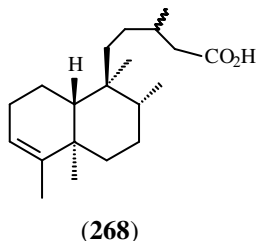
(266)



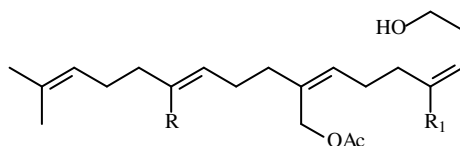
(267)

Tabela 4. cont.

Diterpenos de esqueleto clerodano



Diterpenos de esqueleto acíclico

(270) R = CH₂OH, R₁ = CH₃(271) R = CH₃, R₁ = CH₂OH

Sesquiterpenos de esqueleto cadinano

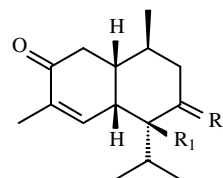
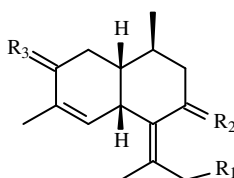
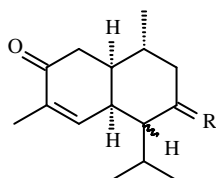
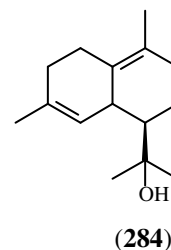
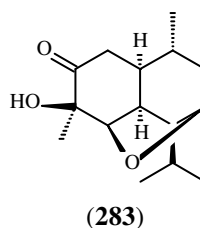
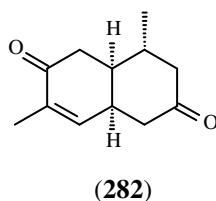
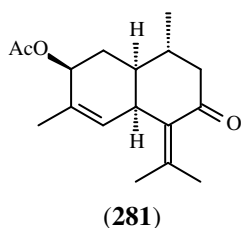
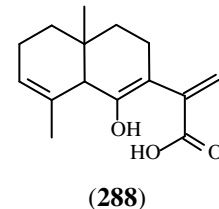
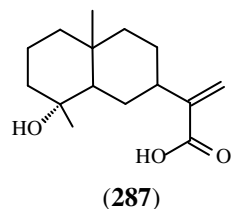
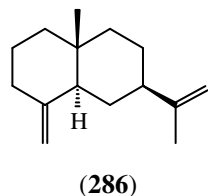
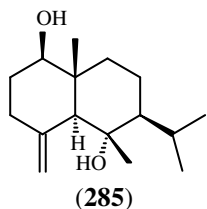
(272) R = O, H-7 α (275) R₁ = H, R₂ = O, R₃ = α -OAc(278) R₁ = H, R₂ = O(273) R = O, H-7 β (276) R₁ = H, R₂ = O, R₃ = O(279) R₁ = H, R₂ = β -OH, H(274) R = β -OH, H-7 α (277) R₁ = OH, R₂ = O, R₃ = O(280) R₁ = OH, R₂ = O

Tabela 4. cont.

Sesquiterpenos de esqueleto eudesmano



Sesquiterpenos de esqueleto linear

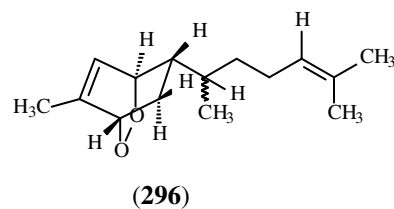
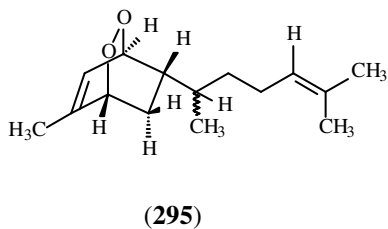
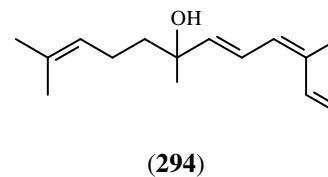
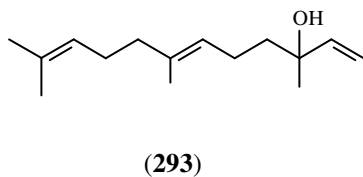
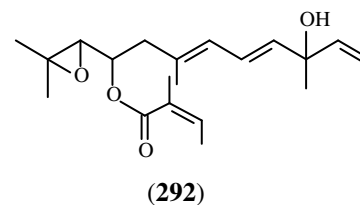
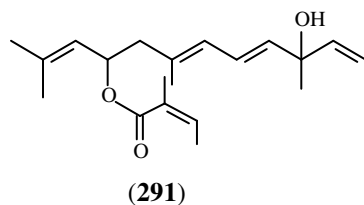
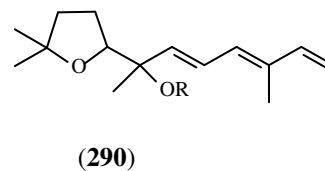
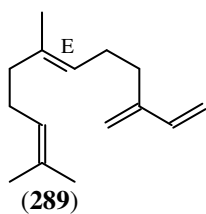
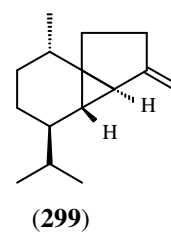
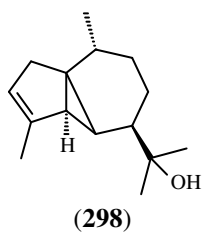
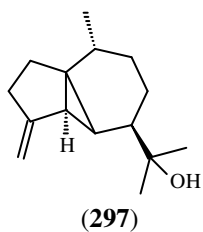
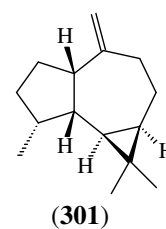
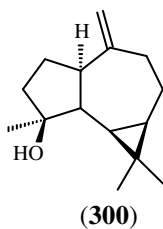


Tabela 4. cont.

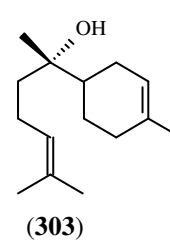
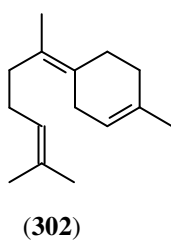
Sesquiterpenos de esqueleto cubebano



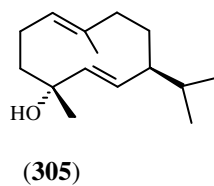
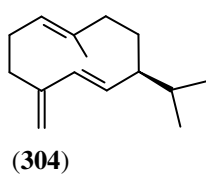
Sesquiterpenos de esqueleto aromadendrano



Sesquiterpenos de esqueleto bisabolano



Sesquiterpenos de esqueleto germacrano



Sesquiterpeno de esqueleto biciclogermacrano

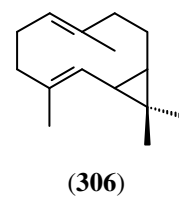
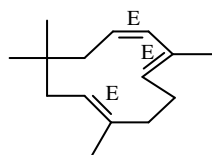
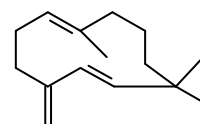


Tabela 4. cont.

Sesquiterpenos de esqueleto humulano

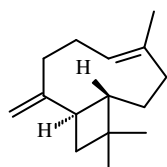


(307)

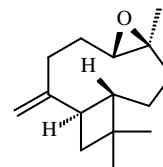


(308)

Sesquiterpenos de esqueleto cariofilano

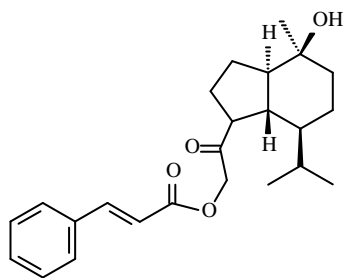


(309)



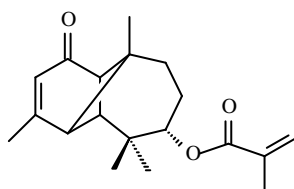
(310)

Sesquiterpeno de esqueleto oplopano



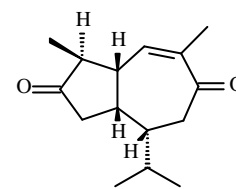
(311)

Sesquiterpeno de esqueleto longipinano



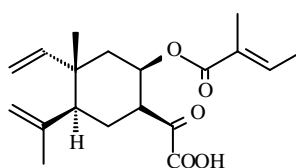
(312)

Sesquiterpeno de esqueleto guaiano



(313)

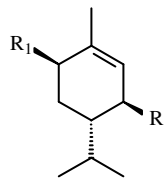
Sesquiterpeno de esqueleto eudesmano



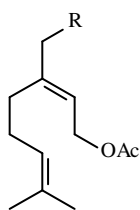
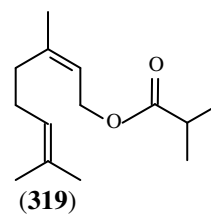
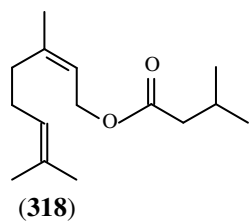
(314)

Tabela 4. cont.

Monoterpenos



	R	R ₁
(315)	Ogli	OH
(316)	OH	Ogli
(317)	OH	OH



(320) R = H
 (321) R = COCH₃

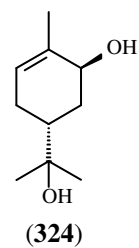
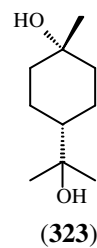
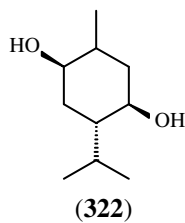
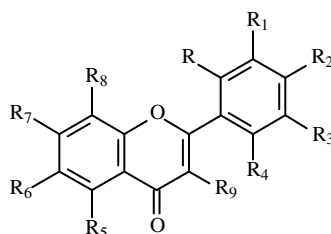


Tabela 5. Estruturas de flavonóides isolados de *Eupatorium*.

Flavonas e flavonóis

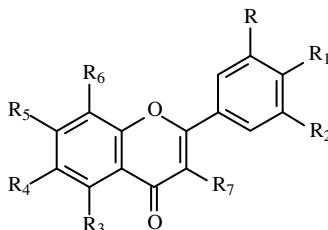


	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉
325	OCH ₃	H	OCH ₃	OH	H	OH	OCH ₃	OH	H	OCH ₃
326	H	H	OCH ₃	OH	H	OH	OCH ₃	OH	H	OCH ₃
327	H	H	OCH ₃	H	H	OH	H	OH	H	OH
328	H	OH	OCH ₃	H	H	OH	H	OCH ₃	H	OH
329	H	H	OH	H	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	H	Ogli
330	H	OH	OCH ₃	H	H	OH	OH	Ogli	H	OH
331	H	OH	OH	H	H	OH	OH	Ogli	H	OH
332	H	OH	OCH ₃	H	O- <i>E</i> -canf	OH	OH	Ogli-canf	H	OH
333	H	OH	OH	OH	OCOCH ₃	OH	OH	O-β-D-gli	H	OH
334	H	OH	OH	H	H	OH	OH	OH	H	OH
335	H	H	OH	H	H	OH	H	O-β-D-gli	H	OH
336	H	OH	OH	H	H	OH	H	OH	H	OH
337	H	H	OCH ₃	H	H	OH	H	OCH ₃	H	H
338	H	H	OCH ₃	H	H	OH	H	OCH ₃	H	OCH ₃
339	H	OH	OH	H	H	OH	OCH ₃	OH	H	Ogal
340	H	OH	OH	H	H	OH	H	OH	H	Ogal
341	H	OCH ₃	Ogal	H	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H
342	H	OH	OH	H	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	H	Ogal
343	H	OCH ₃	OH	H	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	H	Ogal→gli
344	H	H	H	H	H	OH	OCH ₃	Ogli→ram	H	H
345	H	OH	Ogli	H	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	H	H
346	H	H	OH	H	H	OH	OCH ₃	OH	H	H
347	H	H	OCH ₃	H	H	OH	OCH ₃	OH	H	H
348	H	OH	OH	H	H	OH	OCH ₃	OH	H	H
349	H	H	OCH ₃	OH	OCH ₃	OH	OH	OH	H	H
350	H	H	OCH ₃	H	OCH ₃	OH	OH	OH	H	OCH ₃
351	H	OH	OCH ₃	H	H	OH	OCH ₃	OH	H	OCH ₃
352	OCH ₃	H	OCH ₃	OH	H	OH	OCH ₃	OH	H	OCH ₃
353	OH	H	OCH ₃	OCH ₃	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	H	OCH ₃
354	H	H	OH	H	H	OH	OH	Oglicanf	H	OH
355	H	H	OH	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	O-β-D-gli
356	H	OCH ₃	OH	OCH ₃	H	OH	OCH ₃	OH	H	H
357	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H
358	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H
359	H	OH	OCH ₃	H	H	OH	H	OCH ₃	H	OCH ₃
360	H	OH	OCH ₃	H	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	H	OCH ₃
261	H	H	OH	H	OCH ₃	OH	H	OH	H	OCH ₃
362	H	H	OH	H	H	OH	OCH ₃	OH	H	OH
363	H	H	OH	H	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	H	OH
364	H	OH	OH	H	H	OH	OH	OCH ₃	H	OCH ₃
365	H	OH	OH	H	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	H	OCH ₃
366	H	H	OH	H	H	OH	OH	OH	H	OCH ₃

canf = canfeoil; gli = glicose; ram = ramnose; gal = galactose

Tabela 5. cont.

Flavonas e flavonóis

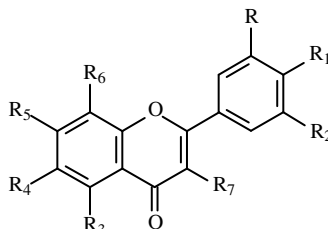


	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇
367	OH	OH	H	OH	H	OCH ₃	H	OCH ₃
368	H	OH	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	H	OH
369	OCH ₃	OCH ₃	H	OH	H	OH	H	OCH ₃
370	OCH ₃	OH	H	OH	H	OH	H	OCH ₃
371	H	OH	H	OH	OH	OCH ₃	H	OCH ₃
372	OCH ₃	OH	H	OH	H	OH	H	Ogli
373	OCH ₃	OH	H	OH	OH	OH	H	Ogli
374	OCH ₃	OH	H	OH	OH	OH	H	Ogal
375	H	OCH ₃	H	OH	OCH ₃	OH	H	OH
376	H	OCH ₃	H	OH	OCH ₃	OH	H	Ogal
377	OCH ₃	OCH ₃	H	OH	H	OCH ₃	OCH ₃	H
378	OCH ₃	OCH ₃	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	H	H
379	H	OCH ₃	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	H	H
380	H	OH	OH	OH	OCH ₃	OH	H	H
381	H	OH	OCH ₃	OH	OCH ₃	OH	H	H
382	H	OH	H	OH	H	OH	H	Ogli
383	H	OH	H	OH	H	OH	H	Ogli→ram
384	OH	OH	H	OH	H	OH	H	Ogli
385	OH	OH	H	OH	H	OH	H	Ogli→ram
386	OH	OH	H	OH	H	OH	H	Ogal→ram
387	H	OH	H	OH	H	OH	H	Ogal
388	H	OH	H	OH	H	OH	H	Ogal→ram
389	H	OH	H	OH	H	OH	H	OH
390	H	OH	H	OH	H	OH	H	Ogli→ram
391	H	OH	OH	OH	H	OH	H	Ogli
392	OH	OH	H	OH	H	OH	H	Ogli
393	OH	OH	H	OH	H	OH	H	Ogli→ram
394	H	OH	OH	OH	OCH ₃	OH	H	Ogli
395	H	OH	H	OH	OCH ₃	OH	H	Ogli
396	H	OH	H	OH	H	OCH ₃	H	OH
397	H	OH	OH	OH	OCH ₃	OH	H	OH
398	H	OH	H	Ogli	H	OCH ₃	H	OH
399	H	OH	H	OH	OCH ₃	OH	H	Oram
400	OH	OH	H	OH	OCH ₃	OH	H	OH
401	OH	OH	H	OH	OCH ₃	OH	H	Ogli
402	H	OH	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	H	Oram
403	OH	OH	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	H	OH
404	OH	OH	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	H	OH
405	H	OH	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	H	OCH ₃
406	H	OH	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	H	Ogal
407	OCH ₃	OH	H	OH	H	OCH ₃	H	OCH ₃
408	H	OH	H	OCH ₃	H	OH	H	OH
409	OCH ₃	OH	H	OH	OCH ₃	OH	H	H

gli = glicose; ram = ramnose; gal = galactose

Tabela 5. cont.

Flavonas e flavonóis

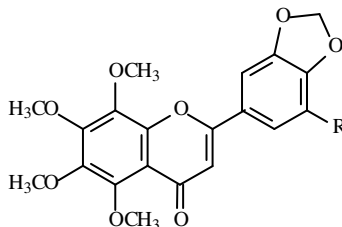


	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇
410	OCH ₃	OH	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	H	H
411	OH	OCH ₃	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	H	H
412	OH	H	H	OH	OCH ₃	OH	H	H
413	H	OH	H	OH	H	OCH ₃	H	H
414	H	OH	H	OH	H	OCH ₃	OCH ₃	OH
415	H	OH	H	OH	H	OH	OCH ₃	OH
416	OH	OH	H	OH	OH	OH	H	OH
417	H	OH	H	OH	H	OH	OH	OH
418	OH	OCH ₃	H	OH	H	OCH ₃	H	H
419	OCH ₃	OH	H	OH	H	OH	H	OH
420	OCH ₃	OH	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H
421	OCH ₃	OH	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H
422	OCH ₃	OCH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H
423	H	OCH ₃	OH	OH	H	OH	H	OH
424	H	OCH ₃	H	H	OH	OH	H	OH
425	H	OCH ₃	H	OH	H	OH	H	H
426	H	OCH ₃	H	OH	H	OH	H	OCH ₃
427	H	OH	H	OH	H	OH	H	OCH ₃
428	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H
429	OCH ₃	OCH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	H
430	H	OH	OCH ₃	OH	OCH ₃	OH	H	OCH ₃
431	OH	OCH ₃	H	OH	OH	OCH ₃	H	H
432	OH	OH	H	OH	OH	OCH ₃	H	H
433	OH	OH	H	OH	H	OH	H	Oram
434	H	OH	H	OH	H	OCH ₃	H	Ogli
435	H	OH	H	OH	Gli	OH	Gli	H
436	OCH ₃	OH	H	OH	H	OH	H	Ogal→ram
437	OCH ₃	OH	H	OH	H	OH	H	Otri
438	OCH ₃	OH	H	OH	H	OH	H	Ogal
439	OH	OH	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	H	Oram
440	OH	OCH ₃	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	H	OH
441	OH	OCH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	OH
442	OCH ₃	OCH ₃	H	OH	OCH ₃	OH	H	H
443	H	OH	H	OH	OCH ₃	OCH ₃	H	H
444	OCH ₃	OH	H	OH	H	OCH ₃	H	H
445	OH	OH	H	OH	H	OH	H	OCH ₃

tri = triose; ram = ramnose; gal = galactose

Tabela 5. cont.

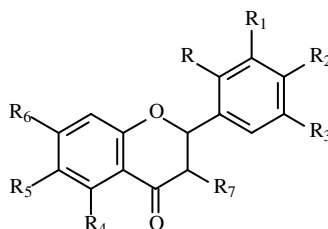
Flavonas e flavonóis



(446) R = H

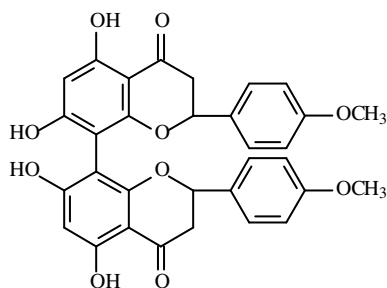
(447) R = OCH₃

Flavanonas e flavanonóis



	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇
448	H	H	OCH ₃	H	OH	H	OH	H
449	OH	H	H	OCH ₃	OH	H	OCH ₃	H
450	H	H	OCH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H
451	H	H	OH	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H
452	H	H	OH	H	Ogli	H	OCH ₃	H
453	H	H	OH	H	Ogli	H	OCH ₃	OH
454	H	H	OH	H	O-β-D-gli	H	OCH ₃	OH
455	H	H	OH	H	OH	H	OCH ₃	OH
456	H	OH	OH	H	OH	H	OCH ₃	H
457	H	H	OH	H	OH	H	OCH ₃	H
458	H	H	OCH ₃	H	OH	H	OCH ₃	H
459	H	H	OCH ₃	H	OH	H	Ogli	OH
460	H	H	OH	H	OH	H	OCH ₃	Ogli
461	H	OH	OH	H	OH	H	OH	H
462	H	H	Ogli	H	Ogli	H	OCH ₃	OH

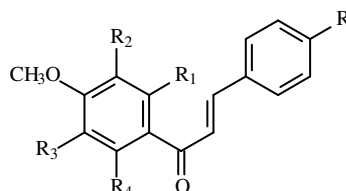
gli = glicose



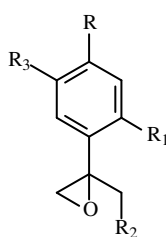
(463)

Tabela 5. cont.

Chalconas

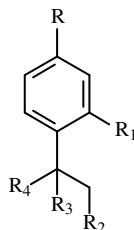


Nº S	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
(464)	OCH ₃	OH	H	OCH ₃	OCH ₃
(465)	OH	OCH ₃	OCH ₃	H	OH

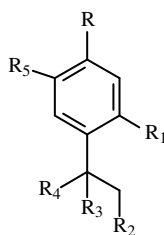
Tabela 6. Estruturas de derivados fenólicos isolados de *Eupatorium*

	R	R ₁	R ₂	R ₃
(466)	CH ₃	Oangeloila	OCOCH ₃	OH
(467)	CH ₃	Otigloila	OH	H
(468)	CH ₃	OCOCH(CH ₃) ₂	OCOCH ₃	H
(469)	CH ₃	OCOCH(CH ₃) ₂	OCOCH(CH ₃) ₂	H
(470)	CH ₃	Oangeloila	OCOCH ₃	H
(471)	CH ₃	Ometilpropila	Ocinamoila	H
(472)	CH ₃	Ometilpropila	Oisovaleroila	H
(473)	CH ₃	Ometilpropila	COfenila	H
(474)	CH ₃	Ometilpropila	metilbutila	H
(475)	CH ₃	Ometilpropila	Ocinamoila	OCH ₃
(476)	CH ₃	Ometilpropila	Ocinamoila	OH
(477)	CH ₂ OH	OCOCH(CH ₃) ₂	Ocinamoila	H

Tabela 6. cont.

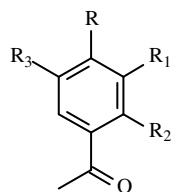


N ^o S	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
(478)	CH ₃	Oangeloila	OCOCH ₃	H	CH ₃
(479)	OCOCH ₃	OH	OCOCH(CH ₃) ₂	OH	CH ₃
(480)	CH ₃	OH	OH	OCH ₃	CH ₃
(481)	CH ₃	OCOCH(CH ₃) ₂	OH	OCH ₃	CH ₃
(482)	CH ₃	OCOCH=C(CH ₃) ₂	OH	OCH ₃	CH ₃
(483)	CH ₃	OH	Oangeloila	OCH ₃	CH ₃
(484)	CH ₃	OH	OCOCH(CH ₃) ₂	OCH ₃	CH ₃
(485)	CH ₃	OH	OCOCH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	OCH ₃	CH ₃
(486)	CH ₃	OH	Oangeloila	OH	OCOCH ₃
(487)	CH ₃	Otigloila	OCOCH ₃	OH	CH ₂ OH
(488)	CH ₃	Otigloila	OH	OCH ₃	CH ₃
(489)	CH ₃	OH	OH	OH	CH ₂ OCOCH(CH ₃) ₂
(490)	CH ₃	OH	OH	OH	Oangeloila
(491)	CH ₃	OH	OCOCH(CH ₃) ₂	OH	CH ₂ OH
(492)	CH ₃	OH	OCOCH(CH ₃) ₂	OH	CH ₂ OAc
(493)	CH ₃	OH	OH	OH	CH ₃
(494)	CH ₃	OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	CH ₃	H	CH ₃
(495)	CH ₃	OH	Ocinamoila	H	CH ₃
(496)	CH ₃	OH	Ocinamoila	OH	Ometilpropila

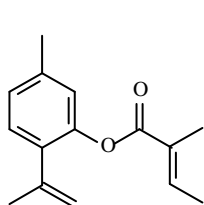


N ^o S	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
(497)	CH ₃	OH	Ocinamoila	OH	Oisobutila	OH
(498)	CH ₂ OH	OCOCH(CH ₃) ₂	OH	CH ₂ Ocinamoila	OH	H
(499)	CH ₃	OCOCH(CH ₃) ₂	OCOCH ₃	CH ₂ OH	CH ₂ OH	H
(500)	CH ₃	OH	OH	CH ₂ OH	CH ₂ OH	H

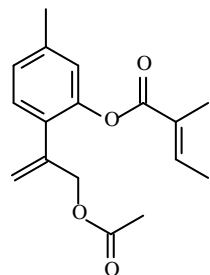
Tabela 6. cont.



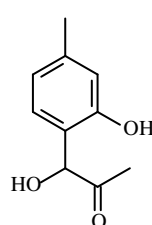
N ^o S	R	R ₁	R ₂	R ₃
(501)	CH ₃	H	OH	H
(502)	OH	CH ₂ CH=C(CH ₃) ₂	H	CH ₂ CH=C(CH ₃) ₂
(503)	OH	CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H
(504)	OCH ₃	H	H	COCH ₂ CH(CH ₃) ₂



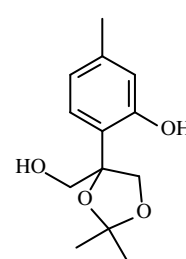
(505)



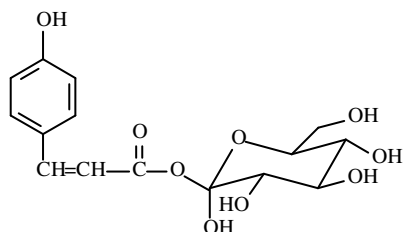
(506)



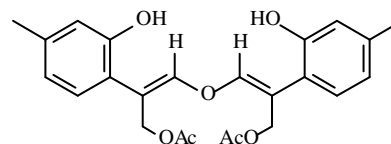
(507)



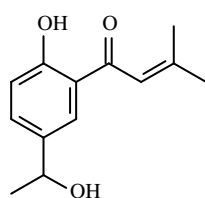
(508)



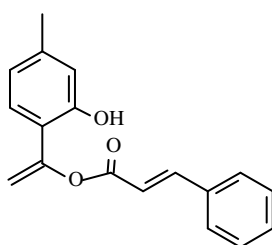
(509)



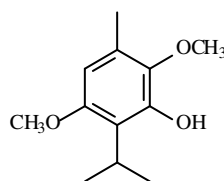
(510)



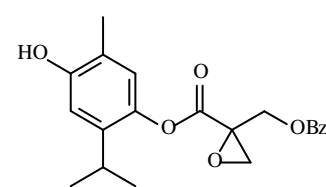
(511)



(512)

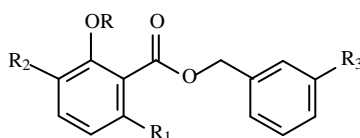


(513)

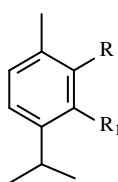


(514)

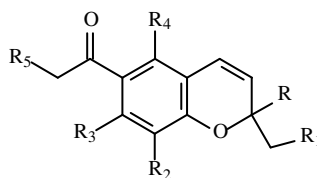
Tabela 6. cont.



	R	R ₁	R ₂	R ₃
(515)	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃
(516)	CH ₃	OCH ₃	H	H
(517)	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H

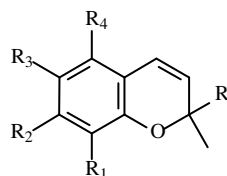


	R	R ₁
(518)	H	OH
(519)	OH	H
(520)	H	OCH ₃

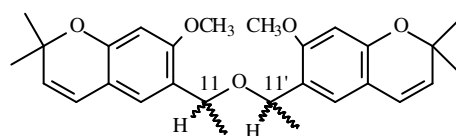
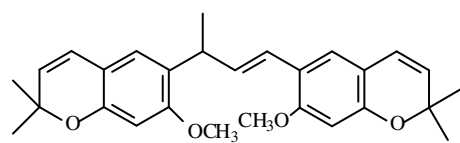
Tabela 7. Estruturas de cromenos isolados de *Eupatorium*.

	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
(521)	CH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H
(522)	CH ₃	H	OCH ₃	OH	H	H
(523)	CH ₃	H	H	OH	H	OCOCH ₃
(524)	CH ₃	H	H	OH	H	Oisobutila
(525)	CH ₃	H	H	OH	H	H
(526)	CH ₃	H	OCH ₃	H	H	H
(527)	CH ₃	H	H	OCH ₃	H	H
(528)	CH ₃	H	H	CH ₃	H	H
(529)	CH ₃	H	OCH ₃	H	OH	H
(530)	CH ₃	H	OCH ₃	H	OCH ₃	H
(531)	CH ₃	OH	H	H	H	H
(532)	CH ₂ OH	H	OCH ₃	H	H	H
(533)	CH ₂ Oferuloila	H	OCH ₃	H	H	H
(534)	CH ₂ Oferuloila	H	H	OH	H	H
(535)	CH ₂ OH	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H
(536)	CH ₂ OH	H	OCH ₃	OH	H	H
(537)	CH ₂ OH	H	H	OH	H	H
(538)	CH ₃	H	H	OH	H	OCOCH ₃
(539)	CH ₃	H	H	OH	H	OH
(540)	CH ₃	H	H	H	H	H

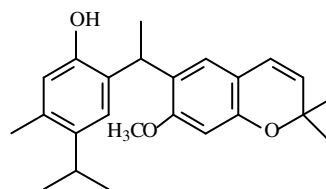
Tabela 7. cont



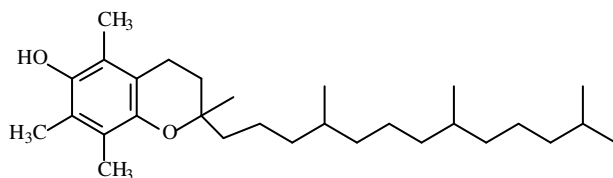
Nº S	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
(541)	CH ₃	H	OCH ₃	CH(OH)CH ₃	H
(542)	CH ₃	H	OCH ₃	CH(OCH ₃)CH ₃	H
(543)	CH ₃	H	OCH ₃	CH(OEt)CH ₃	H
(544)	CH ₃	H	OCH ₃	CH=CH ₂	H
(545)	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OH	H
(546)	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	CH(OH)CH ₃	H
(547)	CH ₂ OH	OCH ₃	OCH ₃	CH(OH)CH ₃	H
(548)	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	H
(549)	CH ₃	OCH ₃	H	CH(OH)CH ₃	OCH ₃
(550)	CH ₃	H	OCH ₃	H	H

(551) 11- α -CH₃, 11- β -CH₃(552) 11- β -CH₃, 11- β -CH₃(553) 11- β -CH₃, 11- α -CH₃

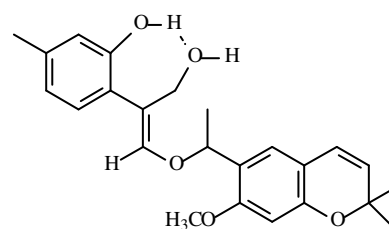
(554)



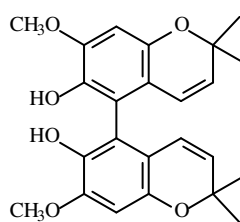
(555)



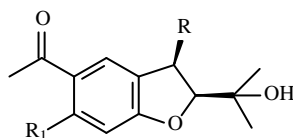
(556)



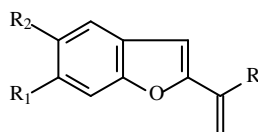
(557)



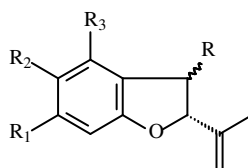
(558)

Tabela 8. Estruturas de compostos benzofurânicos isolados de *Eupatorium*.

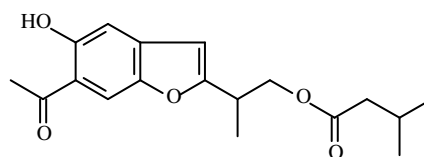
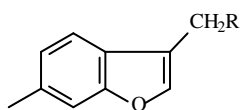
	R	R ₁
(559)	Oangeloila	H
(560)	Oangeloila	OCH ₃



	R	R ₁	R ₂
(561)	CH ₃	OH	COCH ₃
(562)	CH ₃	COCH ₃	OH
(563)	CH ₂ OCOCH ₃	COCH ₃	OH



N ^o S	R	R ₁	R ₂	R ₃
(564)	O-β-angeloila	COCH ₃	OH	H
(565)	O-β-angeloila	OH	COCH ₃	H
(566)	O-α-angeloila	OH	COCH ₃	H
(567)	O-β-tigloila	OH	COCH ₃	H
(568)	H	OCH ₃	H	H
(569)	O-β-tigloila	OCH ₃	COCH ₃	H
(570)	O-α-tigloila	OH	COCH ₃	H
(571)	OH	OH	COCH ₃	H
(572)	OCOC(CH ₃)CH ₂	OH	COCH ₃	H
(573)	OCOisopropila	OH	COCH ₃	H
(574)	H	H	CH(OH)CH ₃	OCH ₃



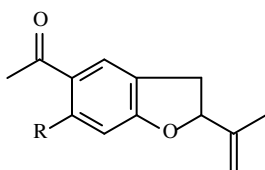
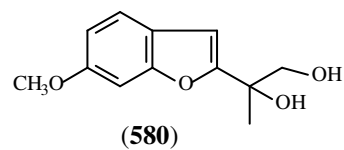
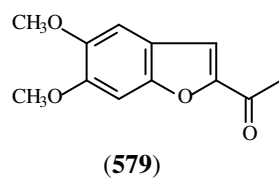
(575) R = OH

(576) R = OAc

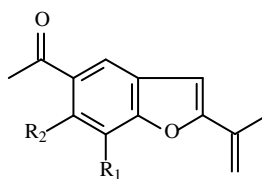
(577) R = OCOCH(CH₃)₂

(578)

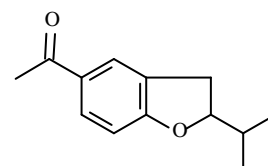
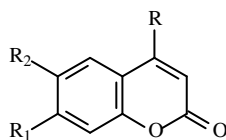
Tabela 8. cont.



(581) R = OH
(582) R = H



(583) R₁ = H, R₂ = H
(584) R₁ = OH, R₂ = OH

Tabela 9. Estruturas de cumarinas isoladas de *Eupatorium*.

	R	R ₁	R ₂
(586)	H	OH	OCH ₃
(587)	H	OH	H
(588)	H	H	H
(589)	H	OCH ₃	H
(590)	H	OH	Ogli
(591)	H	OH	OH
(592)	CH ₃	OH	H

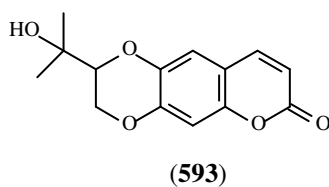
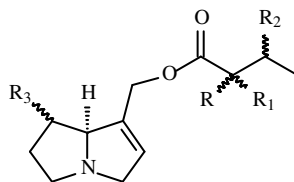
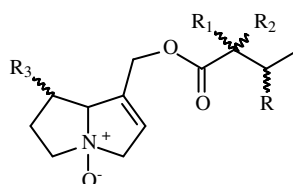
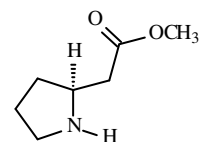
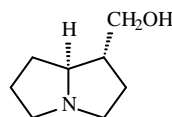
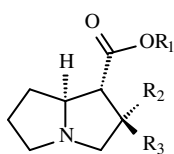


Tabela 10. Estruturas de alcalóides isolados de *Eupatorium*.**Alcalóides de esqueleto pirrolizidínico**

	R	R₁	R₂	R₃
(594)	β-isopropila	α-OH	β-OH	β-OH
(595)	α-isopropila	β-OH	β-OH	α-OH
(596)	α-isopropila	β-OH	β-COCH ₃	α-OH
(597)	α-isopropila	β-OH	α-OH	α-H
(598)	α-isopropila	β-OH	α-OH	α-OH
(599)	α-isopropila	β-OH	α-OCOCH ₃	α-OH
(600)	β-isopropila	α-OH	α-OH	α-H
(601)	β-isopropila	α-OH	α-OH	α-OH
(602)	β-isopropila	α-OH	α-OH	α-COCH ₃
(603)	α-isopropila	β-OH	β-OH	β-OH
(604)	α-isopropila	β-OH	α-OH	β-OH

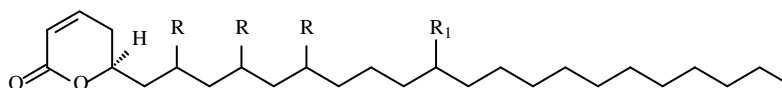
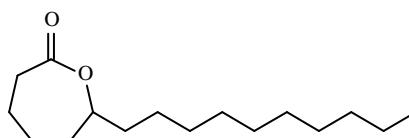


Nº S	R	R₁	R₂	R₃
(605)	β-isopropila	α-OH	α-OH	α-H
(606)	α-isopropila	β-OH	β-OH	β-OH
(607)	α-isopropila	β-OH	β-OH	α-OH

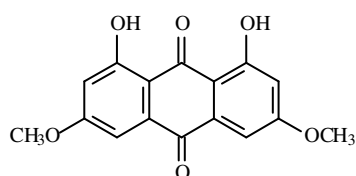
(608) R₁ = CH₃, R₂ = OH, R₃ = CH₃(609) R₁ = CH₃, R₂ = CH₃, R₃ = OH

(610)

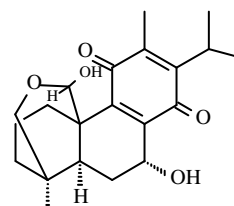
(611)

Tabela 11. Estruturas de lactonas isoladas de *Eupatorium*.(612) R = OH, R₁ = OH(613) R = OH, R₁ = H

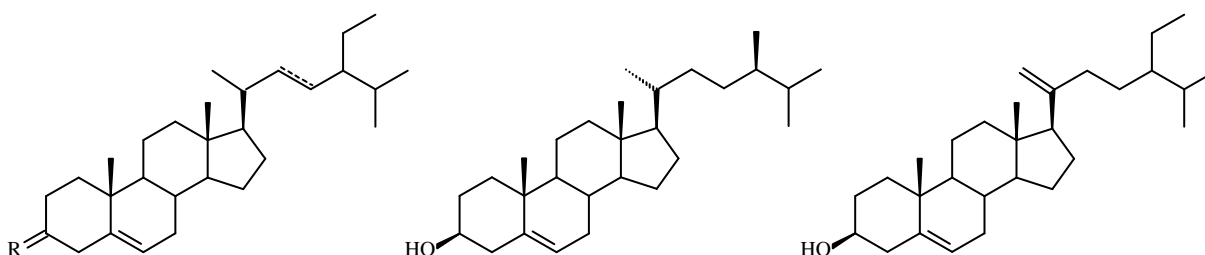
(614)

Tabela 12. Estruturas de quinonas isoladas de *Eupatorium*.

(615)



(616)

Tabela 13. Estruturas de esteróides isolados de *Eupatorium*.(617) R = β -OH, 22,23 di-hidro

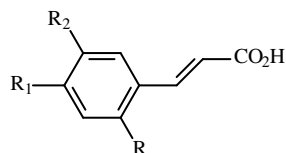
(621)

(622)

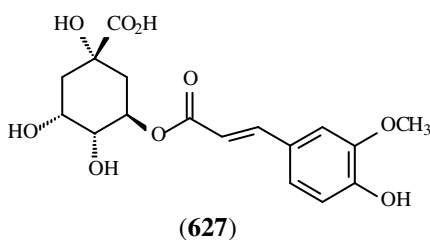
(618) R = β -OH, $\square^{5,22}$ (619) R = β -Ogli, 22,23 di-hidro(620) R = O, $\square^{5,22}$

Tabela 14. Estruturas de outros compostos isolados de *Eupatorium*.

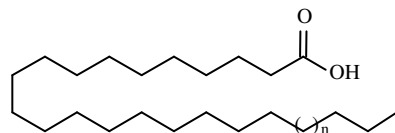
Fenil propanóides



	R	R ₁	R ₂
(623)	OH	H	H
(624)	H	OH	OCH ₃
(625)	H	OH	OH
(626)	Ogli	H	H

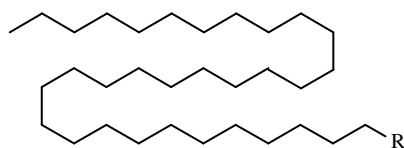


Lipídeos



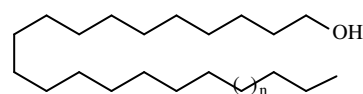
(628) n = 6

(629) n = 4



(630) R = OH

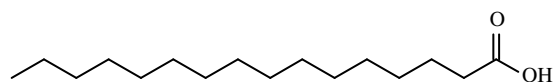
(631) R = H



(632) n = 2

(633) n = 4

(634) n = 8



(635)

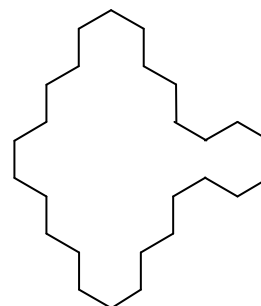
RCH₂(C≡C)₅CH=CH₂

(636) R = H

(637) R = OAc

CH₃(C≡C)₃(CH=CH)₂(CH₂)₃OAc

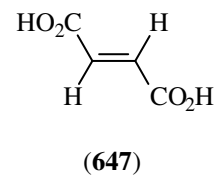
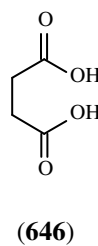
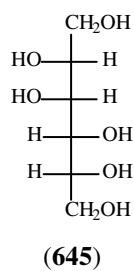
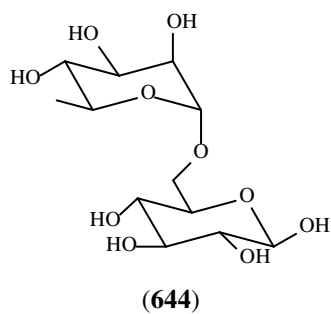
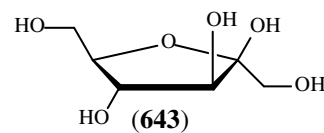
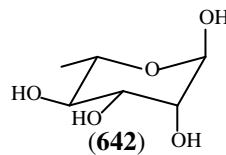
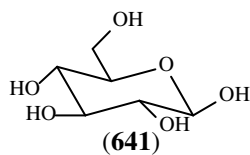
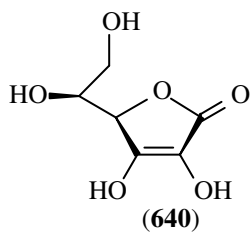
(639)



(638)

Tabela 14. cont.

Carboidratos e ácidos dicarboxílicos



2. ESTUDO DOS ÓLEOS ESSENCIAIS DE ASTERÁCEAS NATIVAS DA FLORA CEARENSE

2.1 Aspectos gerais dos óleos essenciais

Os óleos essenciais são misturas de composição química complexa, e constituem os princípios voláteis responsáveis pelo odor das plantas. São líquidos a temperatura ambiente, apresentando certa volatilidade, característica que os distingue dos óleos fixos. De coloração, odor e viscosidade variados, apresentam geralmente densidade menor que a água. Estão associados a várias funções necessárias à sobrevivência do vegetal, exercendo na maioria das vezes papel fundamental na defesa contra microorganismos e predadores, bem como na atração de insetos e outros agentes fecundadores. Ocorrem geralmente em espécies vegetais superiores e podem ser encontrados em todas as partes de uma planta. A composição química dos óleos essenciais são susceptíveis a vários fatores, especialmente as condições edafoclimáticas.

Quimicamente, em sua maioria, são constituídos por substâncias terpênicas e fenilpropanoídicas, acrescidos de outras classes de compostos, como álcoois, ésteres, aldeídos e cetonas de cadeias curtas. Dentre os terpenos, os mais comuns são os monoterpenos e os sesquiterpenos, apresentando-se como hidrocarbonetos, álcoois ou na forma oxidada (Siani et al., 2000).

Os óleos essenciais, produzidos inclusive por plantas de gêneros diferentes, podem conter alguns componentes em comum em sua constituição, embora a composição química de um óleo obtido a partir da mesma espécie possa variar de acordo com o habitat de desenvolvimento, onde sofre a influência do solo e clima (Bruneton, 1995). Os óleos essenciais são comumente utilizados em medicina tradicional e encontram sua maior aplicação biológica como agentes antimicrobianos. Além dos usos farmacêuticos, são empregados como aromatizantes de alimentos, no comércio de especiarias, perfumes e cosméticos (Robbers et al., 1997).

A família Asteraceae possui muitas espécies produtoras de óleo essencial de importância comercial. Dentre as quais destacam-se: *Artemisia vulgaris*, *Artemisia una* Berg, *Artemisia absinthium* L., *Matricaria camomila* L., *Solidago odora* Ait., *Inula helenium* L.,

Tagetes minuta L., *Tanacetum vulgare* L., etc., todas empregadas na indústria de perfumes e/ou de licores.

Pineno, limoneno, mircenolol e cânfora são alguns dos mais importantes componentes dos óleos essenciais de aplicabilidade econômica conhecida, comuns em várias espécies de plantas (Craveiro et al., 1981).

Neste trabalho foi realizado o estudo da composição química volátil de plantas pertencentes a várias espécies de cinco gêneros da família Asteraceae. Foram selecionadas plantas nativas da flora cearense, especialmente da Serra da Meruoca-Sobral: *Baccharis trinervis*, *Eupatorium ballotaefolium*, *E. betonicaeforme*, *E. pauciflorum*, *Pectis apodocephala*, *P. oligocephala*, *Verbesina diversifolia*, *Vernonia chalybaea* e *V. scorpioides*.

Os óleos essenciais foram obtidos pelo processo de hidrodestilação em aparelho doseador do tipo Clevenger e extraídos conforme procedimento contido no item 4.4, pág. 326, Fluxograma 1, pág. 327. Todas as amostras foram, de forma semelhante, analisadas por cromatografia gás-líquido acoplada à espectrometria de massa (CG-EM) e seus constituintes químicos identificados através de seus espectros de massa (Fig. 28 a 106, pág. 137 a 163), índices Kovats corrigidos por regressão linear e comparação de seus espectros de massa com aqueles armazenados em banco de dados (Alencar et al., 1984; Alencar et al., 1990; Stenhagen et al., 1974), e confirmados através de comparação visual com espectros de massa disponíveis na literatura (Adams, 2001), considerando especialmente o padrão de fragmentação.

2.2 Identificação dos constituintes químicos dos óleos essenciais da parte aérea, folhas e talos de *Baccharis trinervis* (Lam.) Pers.

Baccharis trinervis [sin. *Baccharis rhexioides* Kunth, *Baccharis venusta* Kunth, *Baccharis trinervis* var. *rhexioides* (Kunth) Baker, *Conyza trinervis* Lam., *Pseudobaccharis rhexioides* (Kunth) V. M. Badillo, *Pseudobaccharis trinervis* V. M. Badillo, *Psila trinervis* Cabrera], conhecida popularmente como assapeixe-fino e assapeixe-branco, é uma planta perene, de porte ereto e arbustivo, rizomatosa e entouceirada, com pouca ramificação, medindo de 80 a 140 cm de altura, com flores de cor creme e folhas lanceoladas (Lorenzi, 2002; Masís et al., 2000).

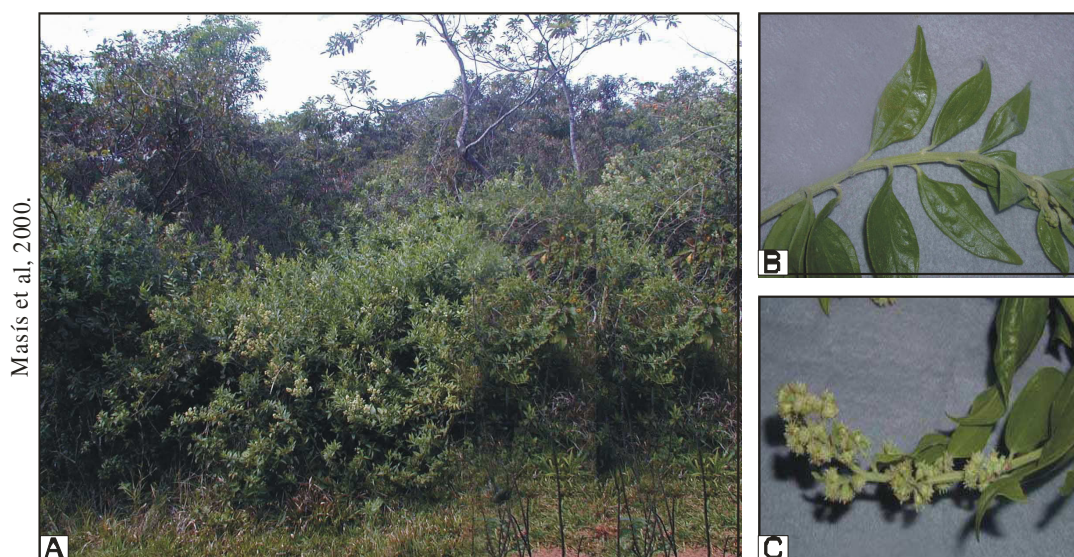


Figura 1. Fotos de *B. trinervis*. A – População; B – folhas; C – inflorescência.

As diversas partes de *B. trinervis* foram coletadas na Serra de Meruoca, Sobral-CE., em setembro de 2000, no estágio de floração, e em abril de 2003, quando a planta se encontrava no estágio vegetativo. Na primeira coleta o óleo foi obtido a partir da parte aérea, enquanto que na segunda coleta o óleo foi extraído a partir dos talos e folhas, separadamente.

Os óleos foram extraídos por hidrodestilação e obtidos nos rendimentos (p/p) de 0,20, 0,009 e 0,18%, respectivamente. O resultado das análises se encontra descrito na Tabela 15, pág.104.

Dos 19 componentes detectados no cromatograma do óleo essencial da parte aérea (óleo I), 18 constituintes foram identificados, representando 98,7% do total do óleo. Para os óleos obtidos das folhas (óleo II) e talos (óleo III), foram identificados 29 e 24 componentes, respectivamente, representando um total de 99,6 e 96,9% da composição química dos óleos.

Como pode ser observado a partir da Tabela 15, pág. 104, os óleos possuem composição química constituída de mono- e sesquiterpenos. Os óleos I e II apresentaram um elevado teor de monoterpenos, tendo como principais constituintes α -tujeno (10,5 e 9,6%), α -pineno (8,7 e 9,2%), sabineno (10,9 e 8,4%) e β -felandreno (19,8 e 16,2%), enquanto o óleo III apresentou um elevado teor de sesquiterpenos cujo constituinte principal foi o β -cariofileno (33,6%). Dois dos componentes dos óleos I e II não puderam ser identificados apenas por seus espectros de massas. Assim, uma alíquota do óleo da parte aérea foi submetida à cromatografia gravitacional em gel de sílica resultando no isolamento da mistura dos ésteres (*E*)-lachnofilum (**32**) e (*Z*)-lachnofilum (**33**), os quais foram identificados por RMN ^1H e ^{13}C . O isolamento e a determinação estrutural de **32** e **33** encontra-se nas pág. 328 e 299.

As Figuras a seguir apresentam os cromatogramas dos óleos essenciais da parte aérea, folhas e talos de *B. trinervis*, respectivamente.

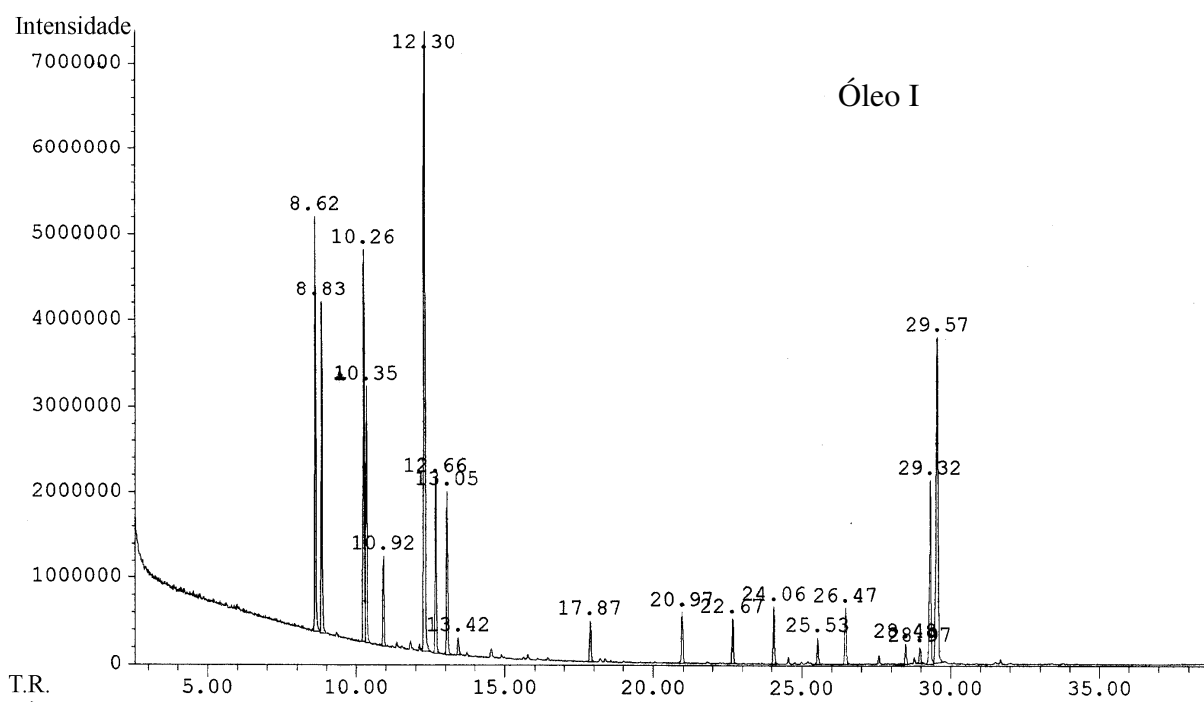


Figura 2. Cromatograma do óleo essencial da parte aérea de *B. trinervis* coletado em setembro de 2000.

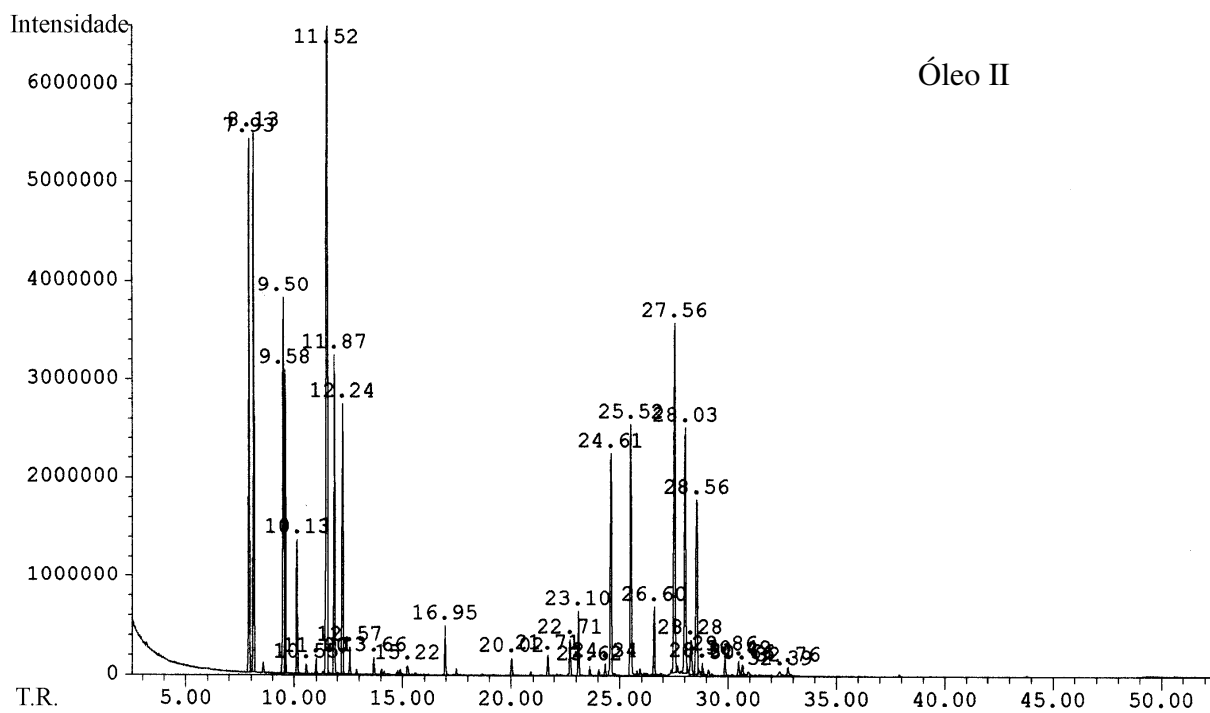


Figura 3. Cromatograma do óleo essencial das folhas de *B. trinervis* coletado em abril de 2003.

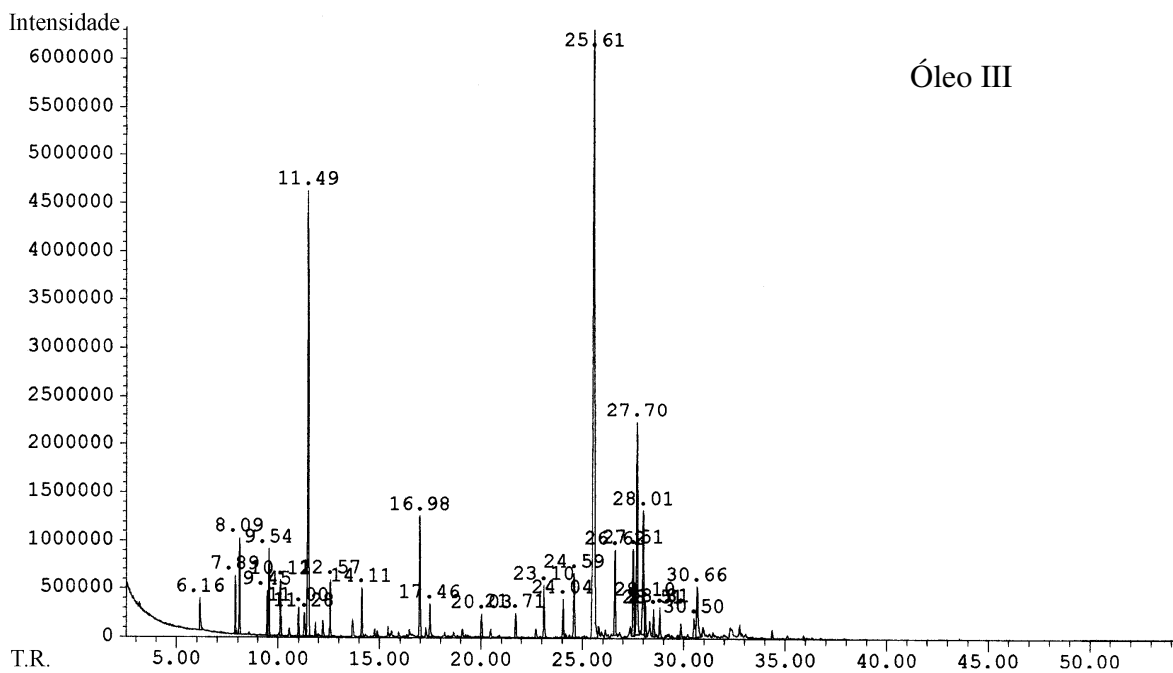


Figura 4. Cromatograma do óleo essencial dos talos de *B. trinervis* coletado em abril de 2003.

Tabela 15. Percentuais dos componentes químicos (%) dos óleos essenciais da parte aérea (I), folhas (II) e talos (III) de *B. trinervis*.

Constituintes	Setembro/2000		Abril/2003	
	IK	I	II	III
Monoterpenos				
(01) α -tujeno	930	10,5	9,6	1,3
(02) α -pineno	936	8,7	9,2	2,3
(03) sabineno	976	10,9	8,4	1,1
(04) β -pineno	972	6,7	4,7	2,3
(05) β -mirceno	994	2,3	2,0	1,4
(06) α -felandreno	1000	-	0,2	-
(07) δ -careno	1013	-	0,3	-
(08) α -terpineno	1015	-	0,7	0,8
(09) <i>p</i> -cimeno	1023	-	-	0,7
(10) β -felandreno	1033	19,8	16,2	15,5
(11) (<i>Z</i>)- β -ocimeno	1043	4,9	5,9	
(12) (<i>E</i>)- β -ocimeno	1054	4,6	4,7	
(13) γ -terpineno	1065	0,6	0,5	1,6
(14) α -terpinoleno	1090	-	0,3	-
(15) <i>allo</i> -ocimeno	1135	-	0,2	-
(16) linalol	1104	-	-	1,4
(17) 4-terpinen-1-ol	1189	1,3	0,9	4,1
(18) α -terpineol	1199	-	-	1,1
(19) acetato de <i>cis</i> -crisantenila	1276	1,6	0,3	0,7
Teor de monoterpenos		71,9	64,1	34,3
Sesquiterpenos				
(20) δ -elemeno	1350	-	0,7	-
(21) acetato de α -terpinila	1362	1,7	1,2	1,7
(22) acetato de nerila	1376	-	0,2	-
(23) α -copaeno	1385	-	-	1,2
(24) β -elemeno	1404	0,8	4,8	2,3
(25) β -cariofileno	1430	1,9	5,8	33,6
(26) α -humuleno	1462	-	1,4	2,8
(27) γ -muuroloeno	1486	0,6	-	3,4
(28) α -selineno	1489	-	-	8,0
(29) germacreno D	1490	-	9,2	-
(30) biciclogermacreno	1500	0,5	5,7	5,0
(31) α -muuroloeno	1501	-	-	1,1
(32) ester-(<i>E</i>)-lachnofilum*	1509	6,6	1,0	-
(33) ester-(<i>Z</i>)-lachnofilum*	1517	14,7	4,6	-
(34) δ -cadineno	1526	-	0,2	1,0
(35) germacreno B	1556	-	0,4	
(36) espatulenol	1574	-	0,3	-
(37) óxido de cariofileno	1573	-	-	2,5
Teor de sesquiterpenos		26,8	35,5	62,6
Total identificado		98,7	99,6	96,9

*Identificados por RMN ^1H , ^{13}C e EM

Várias espécies vegetais do gênero *Baccharis* são muito utilizadas em medicina popular como febrífugo, anti-reumático, anti-espasmódico, diurético, bem como para o tratamento de dor de cabeça, diabetes, desordens hepatobiliares e ulcerações da pele (Gené et al., 1996; He et al., 1996). A literatura revela que plantas desse gênero apresentaram uma série de atividades biológicas das quais podemos citar: antifúngica, antiviral, anti-leucêmica, analgésica e antioxidante (He et al., 1996; Kupchan et al., 1976; Rahalison et al., 1995; De las Hera et al.; 1998; Abad et al., 1999). Em detrimento das diversas atividades relatadas para plantas deste gênero, o óleo essencial de *B. trinervis* foi submetido a ensaio antimicrobiano contra uma bactéria Gram-positiva, três Gram-negativa e contra um fungo patogênico. Os microorganismos utilizados foram: *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Salmonella cholerae-suis* e *Candida albicans*. Como pode ser observado na Tabela 16, de todos os microorganismos testados, o óleo essencial apresentou uma melhor atividade quando testado frente a *Candida albicans*, nas concentrações de 11,4 e 5,7 (mg/mL).

Tabela 16. Resultados referentes à atividade antimicrobiana do óleo essencial de *B. trinervis*.

Organismo	MIC (mg/mL)						
	Controle	22,8	11,4	5,7	2,85	1,43	0,71
<i>S. aureus</i>	29 ^a	22	14	13	12	11	10
<i>E. coli</i>	22 ^b	18	15	11	10	9	8
<i>S. cholerae-suis</i>	22 ^b	23	15	11	10	9	8
<i>P. aeruginosa</i>	13 ^c	15	13	12	11	10	8
<i>C. albicans</i>	23 ^d	24	23	14	12	9	7

Diâmetro da zona de inibição em mm; concentração dos óleos em mg/mL; controle positivo (concentração): ^acloranfenicol (30 µg), ^bamicacina (30 µg), ^campicilina (10 µg) e ^dintraconazol (160 µg)

2.3 Identificação dos constituintes químicos dos óleos essenciais da parte aérea de *Eupatorium ballotaefolium* H.B.K.

Eupatorium ballotaefolium [sin. *Louthergia ballotaefolia* R. M. King & H. Rob.] é uma planta anual que mede entre 40 a 80 cm de altura, de porte herbáceo, aromática, muito florífera e pouco ramificada. Possui pubescência e flores cor de rosa com tons lilás, como ilustrado na Figura 5. Suas folhas possuem bordas arroxeadas e são ricas em glândulas oleíferas, propagando-se apenas por sementes (Silveira e Pessoa, 2005).

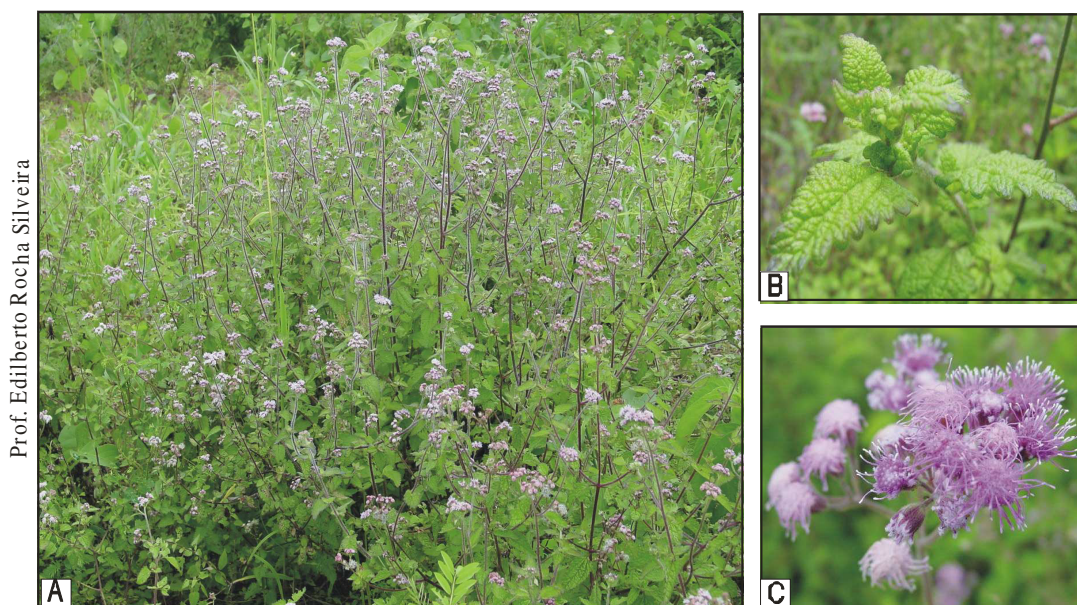


Figura 5. Fotos de *E. ballotaefolium*. A – População; B – folhas; C – inflorescência.

As amostras da parte aérea de *E. ballotaefolium* no estágio de floração, foram coletadas na Serra da Meruoca, Sobral-CE, em junho de 1999 e abril de 2003. Os óleos essenciais foram extraídos por hidrodestilação em aparelho tipo Clevenger por um período de duas horas, obtendo-se os óleos I e II, com 1,0% e 0,06% de rendimento, respectivamente. A composição volátil de cada óleo encontra-se descrita na Tabela 17, pág. 109, incluindo seus índices Kovats corrigidos e valores percentuais. Como resultado das duas análises foram

identificados 30 componentes químicos. No óleo da primeira coleta (óleo I) foram identificados 27 constituintes, representando um total de 91,2% da composição química do óleo, enquanto que na segunda coleta (óleo II) foram identificados 22 componentes, representando um total de 92,9% da composição química total do óleo.

Conforme ilustrado na Tabela 17, pág. 109, ambos os óleos possuem composição química constituída de mono- e sesquiterpenos. O óleo I apresentou um elevado teor de monoterpenos, tendo como principais constituintes limoneno (15,3%) e (*E*)- β -ocimeno (10,5%) enquanto que o óleo II apresentou um elevado teor de sesquiterpenos cujo constituinte principal foi o sesquiterpeno β -cariofileno (35,4%), seguido dos monoterpenos metil-timol (16,6%) e *p*-cimeno (8,5 %).

As Figuras a seguir representam os cromatogramas dos óleos essenciais, obtidos a partir da parte aérea de *E. ballotaeifolium*, correspondentes a duas extrações em diferentes épocas do ano.

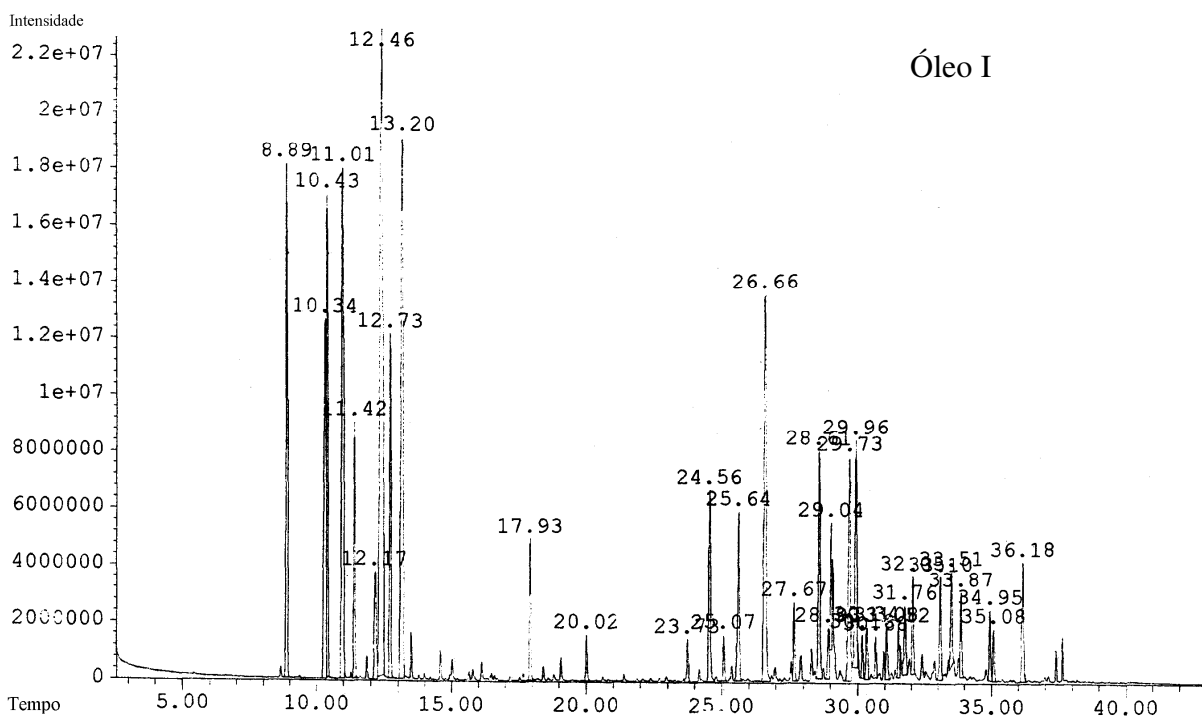


Figura 6. Cromatograma do óleo essencial da parte aérea de *E. ballotaeifolium* coletado em junho de 1999.

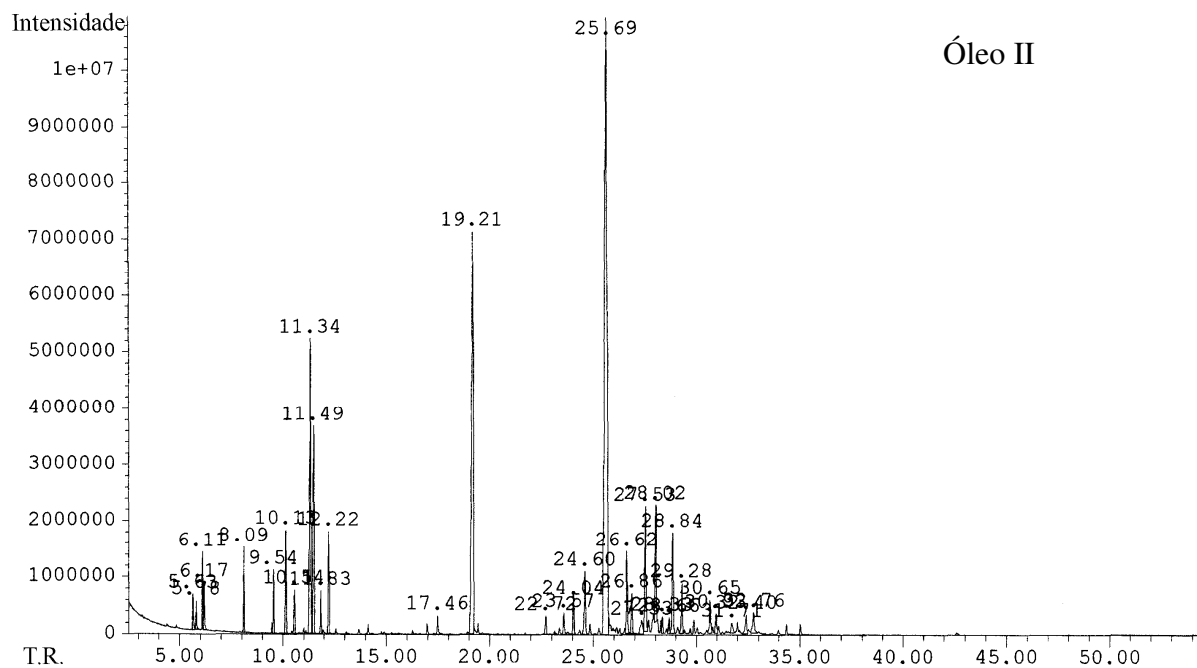


Figura 7. Cromatograma do óleo essencial da parte aérea de *E. ballotaeifolium* coletado em abril de 2003.

Tabela 17. Percentuais dos componentes químicos (%) dos óleos essenciais da parte aérea de *E. ballotaefolium*.

Constituintes	IK	I	II
Monoterpenos			
(02) α -pineno	936	6,2	1,5
(03) sabineno	977	6,5	-
(04) β -pineno	979	5,4	1,2
(05) β -mirceno	995	7,3	2,0
(06) α -felandreno	1007	2,5	0,8
(09) <i>p</i> -cimeno	1028	1,8	8,5
(38) limoneno	1036	15,3	4,8
(11) (<i>Z</i>)- β -ocimeno	1044	3,9	0,8
(12) (<i>E</i>)- β -ocimeno	1057	10,5	2,0
(17) 4-terpinen-1-ol	1189	1,6	-
(39) metil timol	1247	0,5	16,6
Teor de monoterpenos		61,5	38,2
Sesquiterpenos			
(20) δ -elemeno	1350	0,5	0,5
(23) α -copaeno	1388	0,5	0,8
(24) β -elemeno	1404	2,3	2,0
(25) β -cariofileno	1432	7,5	35,4
(26) α -humuleno	1460	0,9	2,1
(40) <i>allo</i> -aromadendreno	1465	-	1,0
(27) γ -muuroleno	1487	3,3	3,7
(29) germacreno D	1495	0,6	-
(30) biciclogermacreno	1498	-	3,1
(41) <i>epi</i> -cubebol	1499	1,5	-
(42) cubebol	1518	3,9	-
(34) δ -cadineno	1524	3,5	2,9
(43) α -cadineno	1531	0,5	-
(44) elemol	1544	0,5	-
(45) germacreno-D-4-ol	1568	0,6	-
(37) óxido de cariofileno	1575	0,9	1,0
(46) globulol	1580	-	0,6
(47) 1,10-di- <i>epi</i> -cubenol	1612	1,4	0,7
(48) 1- <i>epi</i> -cubenol	1623	1,3	0,9
Teor de sesquiterpenos		29,7	54,7
Total identificado		91,2	92,9

I - Óleo coletado em junho de 1999; II - óleo coletado em abril de 2003

2.4 Identificação dos constituintes químicos dos óleos essenciais da parte aérea e raízes de *Eupatorium betonicaeforme* Baker

E. betonicaeforme [sin. *Barroosa betonicaeformis* (DC.) R. M. King & H. Rob.] é uma planta de porte subarbustivo, perene, medindo de 60 a 90 cm de altura de extensiva, porém irregular, dispersão no Brasil. Apresenta folhas pecioladas opostas com várias inflorescências de cor púrpura clara (Silveira e Pessoa, 2005).

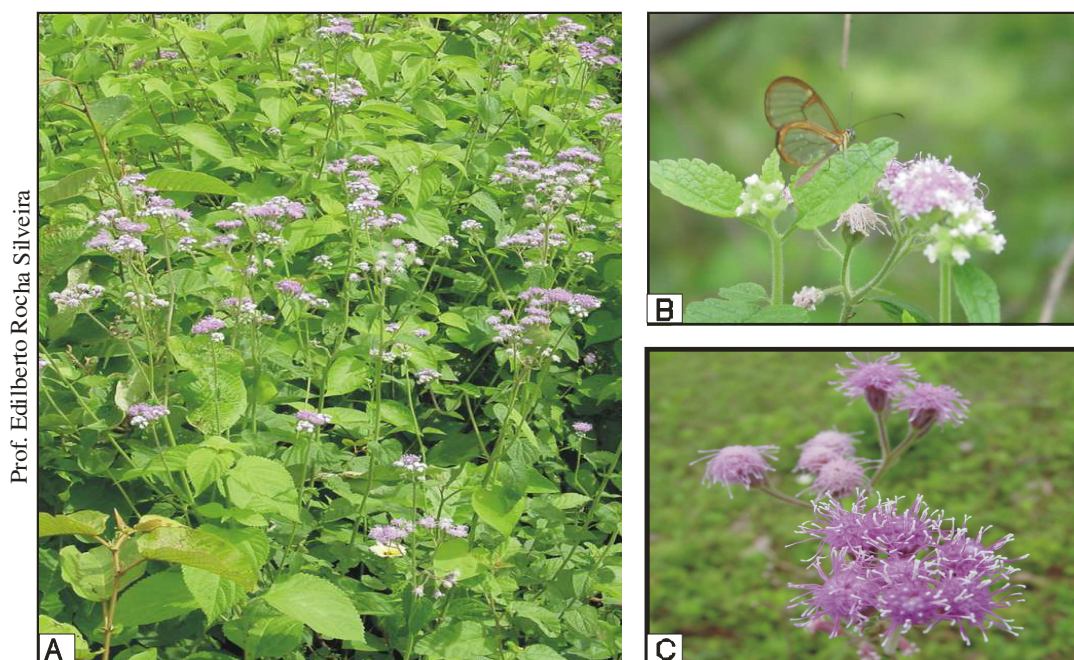


Figura 8. Fotos de *E. betonicaeforme*. A – População; B – folhas; C – inflorescência.

A parte aérea e raízes de *E. betonicaeforme*, no estágio de floração, foram coletadas em dois períodos, abril de 2002 e junho de 2003, no município de Acarape-CE. Os óleos essenciais foram obtidos pelo processo de hidrodestilação por duas horas, obtendo-se os óleos I, II, III e IV com 0,005, 0,014, 0,021 e 0,007% de rendimento, respectivamente.

A análise dos óleos obtidos possibilitou a identificação de 12 componentes químicos (Tabela 18, pág. 113). Nos óleos essenciais das raízes (óleos II e III), foram identificados 10 constituintes, representando um total de 93,6 a 97,1% da composição química dos óleos,

enquanto que nos óleos essenciais da parte aérea (óleos I e IV) foram identificados 8 componentes, representando um total de 90,7 a 97,8 % da composição química dos óleos.

O óleo essencial das raízes, coletadas em abril de 2002, apresentou como principais constituintes 2,2-dimetil-6-vinilcroman-4-ona (25,5%); 2,2-senecioil-4-vinilfenol (41,0%) e β -cariofileno (12,4%), enquanto que o óleo essencial das raízes coletadas em junho de 2003, apresentou como principais constituintes β -cariofileno (36,3%), biciclogermacreno (15,0%), α -humuleno (14,6%), γ -muuroleno (10,4%) e 2,2-dimetil-6-vinilcroman-4-ona (10,3%).

Os óleos essenciais da parte aérea não apresentaram diferenças na composição química, tendo como constituintes majoritários β -cariofileno, γ -muuroleno, biciclogermacreno e α -humuleno.

Uma alíquota do óleo essencial das raízes foi submetida à cromatografia em gel de sílica resultando no isolamento dos compostos 2,2-dimetil-6-vinilcroman-4-ona (**52**) e 2-senecioil-4-vinilfenol (**53**), cujas estruturas foram elucidadas por RMN ^1H , ^{13}C e EM. O isolamento e as determinações estruturais de **52** e **53** encontram-se descritos nas págs. 328 281 e 293, respectivamente.

As Figuras a seguir representam os cromatogramas dos óleos essenciais obtidos a partir da parte aérea e raízes de *E. betonicaeforme*.

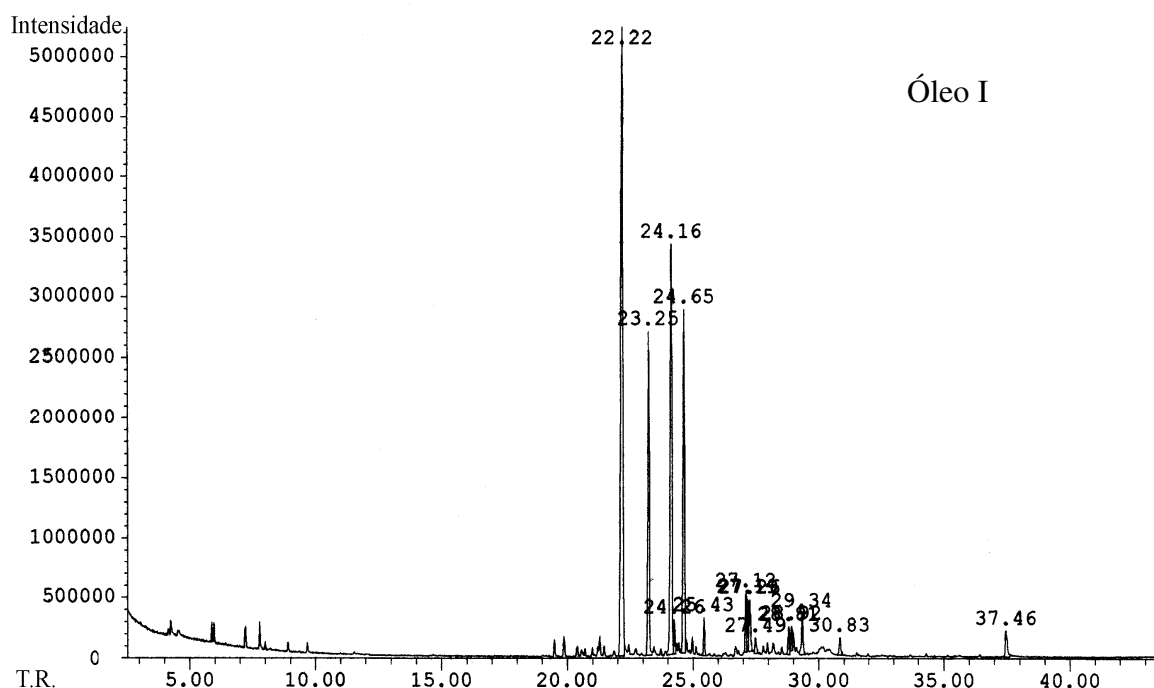


Figura 9. Cromatograma do óleo essencial da parte aérea de *E. betonicaeforme* coletado em abril de 2002.

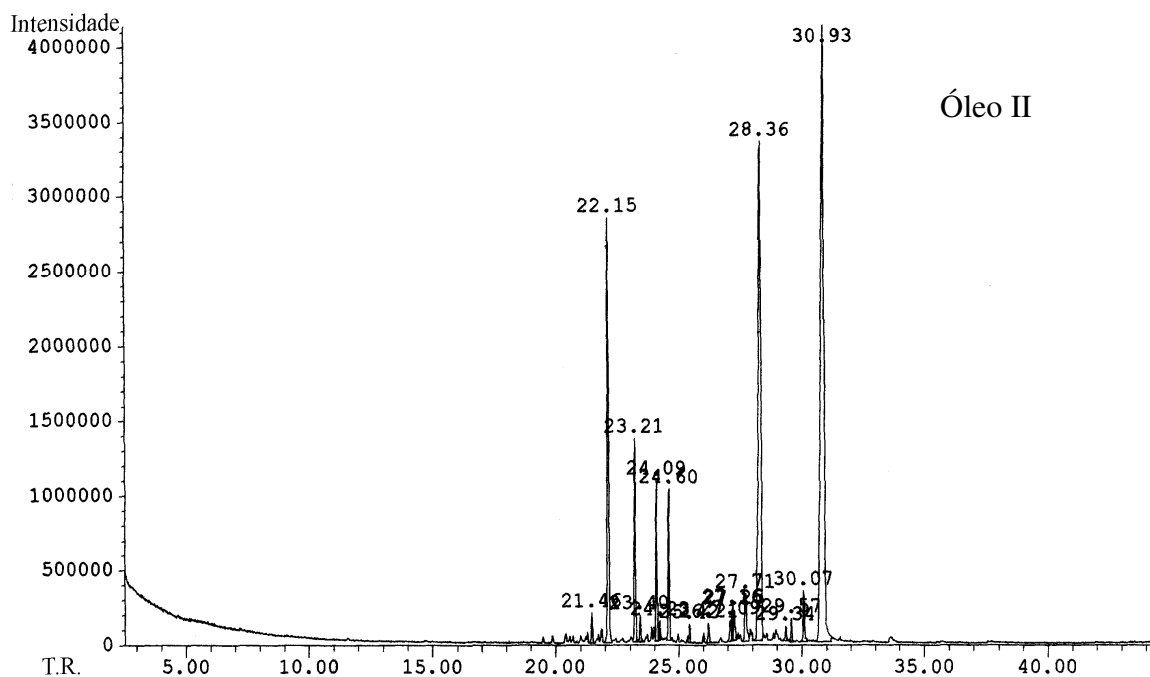


Figura 10. Cromatograma do óleo essencial das raízes de *E. betonicaeforme* coletado em abril de 2002.

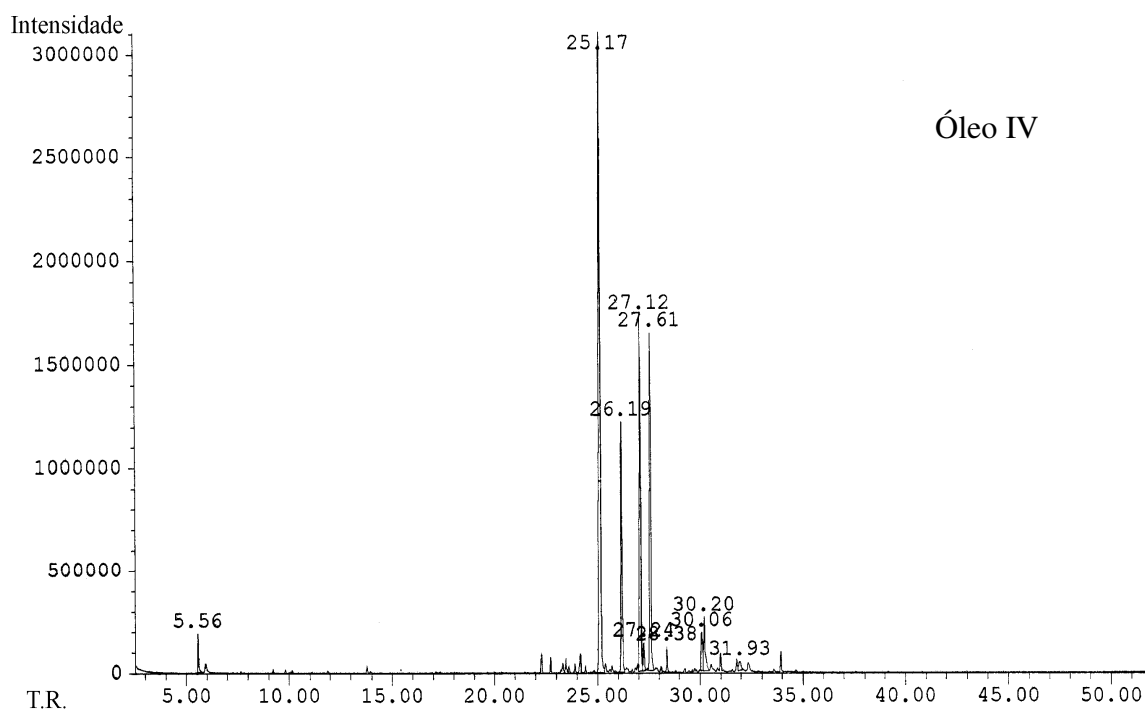


Figura 11. Cromatograma do óleo essencial da parte aérea de *E. betonicaeforme*, coletado em junho de 2003.

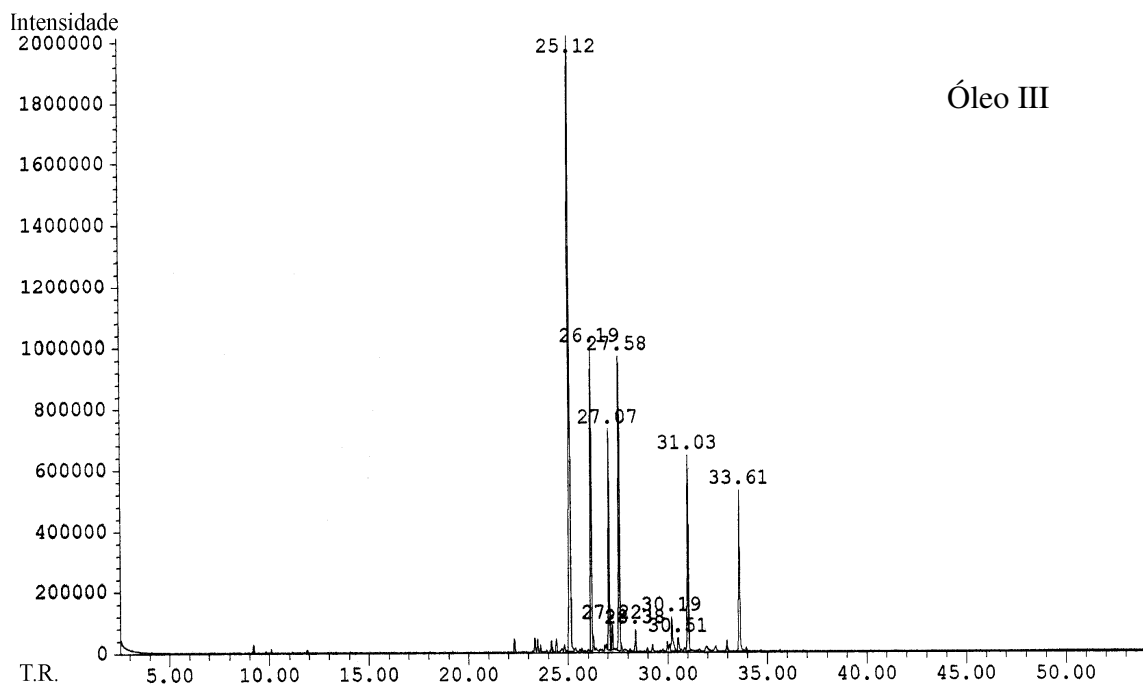


Figura 12. Cromatograma do óleo essencial das raízes de *E. betonicaeforme* coletado em junho de 2003.

Tabela 18. Percentuais dos componentes químicos (%) dos óleos essenciais da parte aérea e raízes de *E. betonicaeforme*.

Constituintes	Abril/2002		Junho/2003		
	IK	I	II	III	IV
Sesquiterpenos					
(49) α -gurjuneno	1378	-	0,7	-	-
(25) β -cariofileno	1398	36,1	12,4	36,3	41,7
(26) α -humuleno	1430	13,3	5,0	14,6	11,7
(50) β -farneseno	1435	-	0,7	-	-
(27) γ -muuroleno	1456	20,3	3,8	10,4	19,0
(51) β -selineno	1460	1,0	0,4	1,0	1,2
(30) biciclogermacreno	1500	15,0	3,7	15,0	17,5
(34) δ -cadinene	1495	1,2	0,4	1,0	1,0
(36) espatulenol	1545	2,3	-	-	2,3
(37) óxido de cariofileno	1547	1,6	-	-	3,4
(52) 2,2-dimetil-6-vinilcroman-4-ona*	1582	-	25,5	10,3	-
(53) 2-senecioil-4-vinilfenol*	1658	-	41,0	8,5	-
Teor de sesquiterpenos		90,7	93,6	97,1	97,8
Total identificado		90,7	93,6	97,1	97,8

II, III - Óleo das raízes. I, IV - óleo da parte aérea; *identificados por RMN ^1H , ^{13}C e EM

Os óleos essenciais da parte aérea e raízes, assim como os compostos **52** e **53**, foram submetidos a testes de atividade larvicida contra larva do *Aedes aegypti*.

O resultado do bioensaio, conforme Tabela 19, mostrou que o óleo das raízes apresentou um significativo efeito larvicida quando comparado ao óleo da parte aérea. Isto pode ser justificado pela presença do composto **52**, o qual foi acentuadamente mais ativo que **53**. Assim, **52** é provavelmente o princípio ativo responsável pela ação larvicida do óleo essencial das raízes, o qual foi capaz de provocar 84% de mortalidade das larvas na concentração de 12,5 µg/mL. Entretanto, chamamos a atenção de que o sinergismo não deve ser negligenciado.

Tabela 19. Resultados referentes à atividade larvicida dos óleos essenciais de *E. betonicaeforme* e dos constituintes (**52**) e (**53**).

Conc. (µg/mL)	Mortalidade da larva (%)			
	Óleo I	Óleo II	52	53
500	100	100	nt	nt
250	100	100	nt	nt
100	100	26	100	100
50	100	nt	100	38
25	64	nt	nt	nt
12,5	7	nt	84	36
5	nt	nt	37	nt

I, III - Óleo das raízes; II, IV - óleo da parte aérea; nt = não testado

2.5 Identificação dos constituintes químicos do óleo essencial da parte aérea de *Eupatorium pauciflorum* Kunth

Eupatorium pauciflorum [sin. *Praxelis pauciflora* (Kunth) R. M. King & H. Rob.] é uma planta anual, de porte herbáceo e ereto, medindo 40 a 70 cm de altura, ramificada, com glândulas foliares, ramos branco-pilosos e flores de cor arroxeadada. Sua propagação ocorre através das sementes (Silveira e Pessoa, 2005).

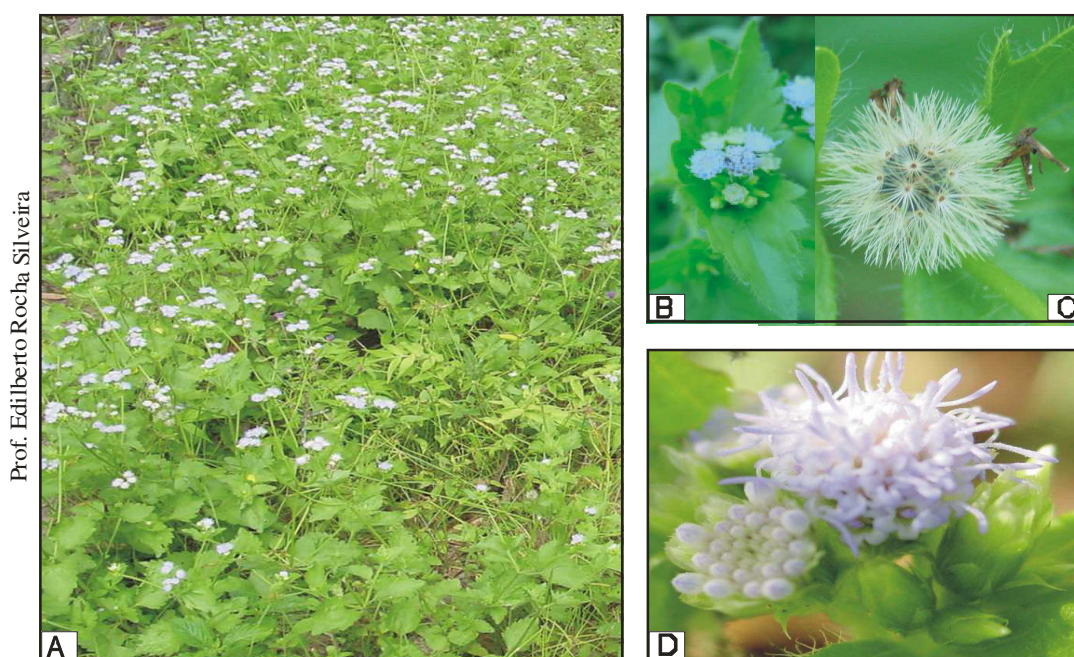


Figura 13. Fotos de *E. pauciflorum*. A – População; B, C e D - folhas; fruto e inflorescência.

A parte aérea de *E. pauciflorum*, no estágio de floração, foi coletada no Campus do Pici, Fortaleza-CE., em maio de 2003. O óleo essencial foi extraído pelo processo de hidrodestilação em aparelho tipo Clevenger por um período de duas horas. O rendimento do óleo, calculado em relação ao peso fresco da planta foi de 0,05%.

Os constituintes químicos identificados estão representados na Tabela 20, pág. 117, juntamente com seus índices Kovats e respectivos percentuais.

A análise qualitativa do óleo essencial da parte aérea de *E. pauciflorum* possibilitou a identificação de 24 componentes, representando 99,8% da composição química do óleo,

conforme pode ser observado na Tabela 20, pág. 117.

O óleo mostrou-se rico em hidrocarbonetos divididos entre monoterpenos e sesquiterpenos. Entre os monoterpenos, o α -pineno (16,0 %) foi o constituinte majoritário, enquanto dentre os sesquiterpenos os constituintes majoritários foram: biciclogermacreno (15,0 %), α -humuleno (13,0 %) e β -cariofileno (12,0 %). A Figura 14, apresenta o cromatograma do óleo essencial obtido da parte aérea de *E. pauciflorum*.

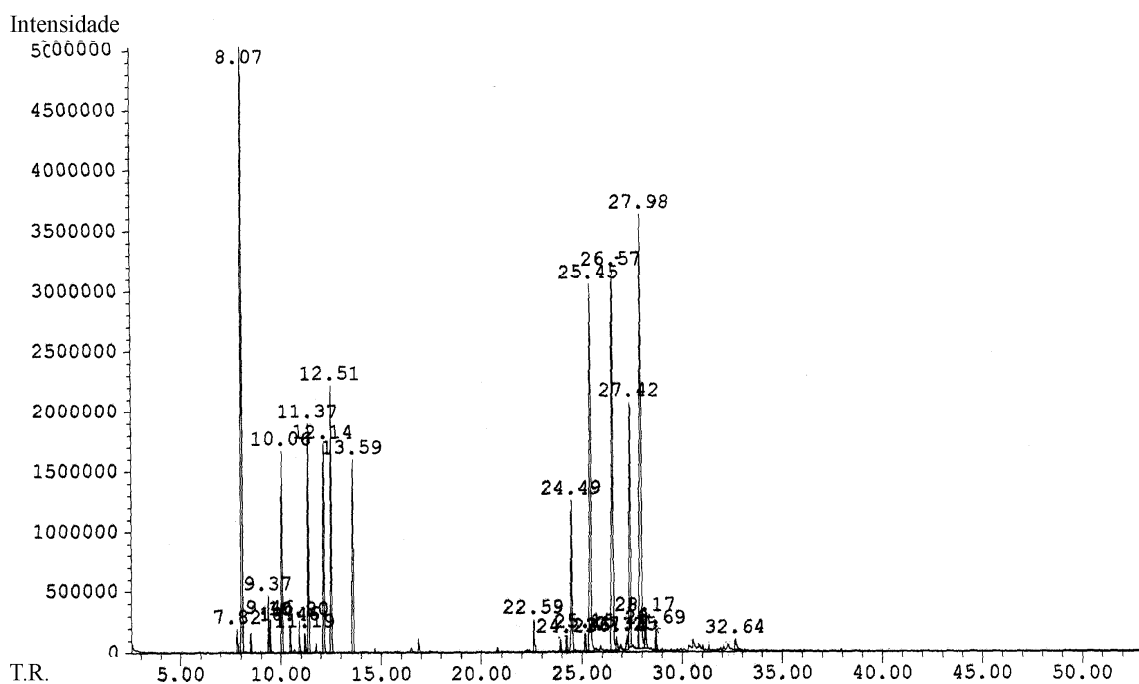


Figura 14. Cromatograma do óleo essencial da parte aérea de *E. pauciflorum* coletado em maio de 2003.

Tabela 20. Percentuais dos componentes químicos (%) do óleo essencial da parte aérea de *E. pauciflorum*.

Constituintes	IK	I
Monoterpenos		
(01) α -tujeno	930	0,4
(02) α -pineno	937	15,3
(03) sabineno	974	1,0
(04) β -pineno	977	0,6
(05) mirceno	994	3,8
(06) α -felandreno	1005	0,5
(08) α -terpineno	1018	0,6
(09) <i>p</i> -cimeno	1026	0,4
(38) limoneno	1031	4,8
(12) (<i>E</i>)- β -ocimeno	1053	4,6
(13) γ -terpineno	1063	6,2
(14) α -terpinoleno	1094	4,2
Teor de monoterpenos		42,4
Sesquiterpenos		
(20) δ -elemeno	1349	0,7
(24) β -elemeno	1404	3,9
(54) β -funebreno	1422	0,5
(25) β -cariofileno	1430	12,4
(26) α -humuleno	1462	13,1
(40) <i>allo</i> -aromadendreno	1467	0,4
(55) 9- <i>epi</i> -(<i>E</i>)-cariofileno	1482	0,5
(29) germacreno D	1487	7,5
(30) biciclogermacreno	1503	16,7
(56) germacreno A	1508	0,8
(34) δ -cadineno	1522	0,5
(57) <i>epi</i> - α -muurolol	1635	0,4
Teor de sesquiterpenos		57,4
Total identificado		99,8

2.6 Identificação dos constituintes químicos do óleo essencial da parte aérea de *Pectis apodocephala* Baker

Pectis apodocephala [sin. *Lorentea brevipedunculata* Gardn.] é popularmente conhecida por diversas denominações como chá de moça, alecrim bravo, catinga de formiga e cominho bravo. De acordo com Martius (1967), é uma erva anual, pequena e com aroma de limão; folhas sésseis, quase lineares e com pontuações escuras. As flores são pequenas e amarelas e estão dispostas em capítulos sésseis. No Brasil, ocorre nos Estados de Goiás, Bahia, Minas Gerais, Rio de Janeiro e Ceará. Na medicina popular esta planta é empregada na forma de infusão como agente estomacal e tônico (Craveiro et al. 1981)

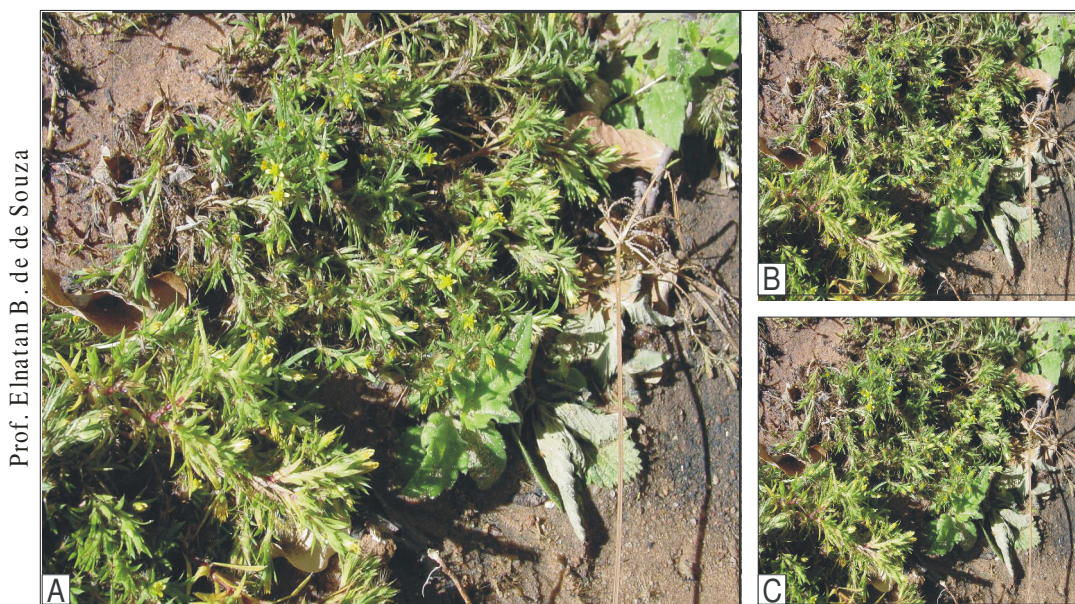


Figura 15. Fotos de *P. apodocephala*. A – planta inteira; B e C – folhas e inflorescências.

A parte aérea de *P. apodocephala*, no estágio de floração, foi coletada no Campus Universitário da Betânia, Sobral-CE., em fevereiro de 2000 e 2004, e submetida ao processo de hidrodestilação em aparelho tipo Clevenger por um período de duas horas, obtendo-se os óleos I e II com 0,2 e 0,1% de rendimento, respectivamente.

A análise dos óleos essenciais possibilitou a identificação de um total de 9 componentes (Tabela 21, pág. 121), representando 98,1 e 99,1% das amostras analisadas. Os

óleos foram caracterizados por apresentarem um elevado teor de monoterpenos carbonilados (75,1 e 79,7%). Também pôde ser observado que, diferentemente da literatura (Craveiro et al., 1986), nenhum sesquiterpeno foi detectado para o óleo coletado em fevereiro de 2000, embora os principais monoterpenos, sejam os mesmos para as duas espécies, neral e geranial.

De acordo com Craveiro et al. (1981), óleos essenciais com elevado teor de citral (mistura de neral e geranial), apresentam importante valor econômico, e de acordo com a literatura as atividades bactericida e fungicida, apresentada por certos óleos essenciais, estão relacionadas a presença destes constituintes (Kim et al., 1995; Pattnaik et al., 1997; Belleti et al, 2004; Wang et al., 2005).

As Figuras a seguir representam os cromatogramas dos óleos essenciais obtidos da parte aérea de *P. apodocephala*.

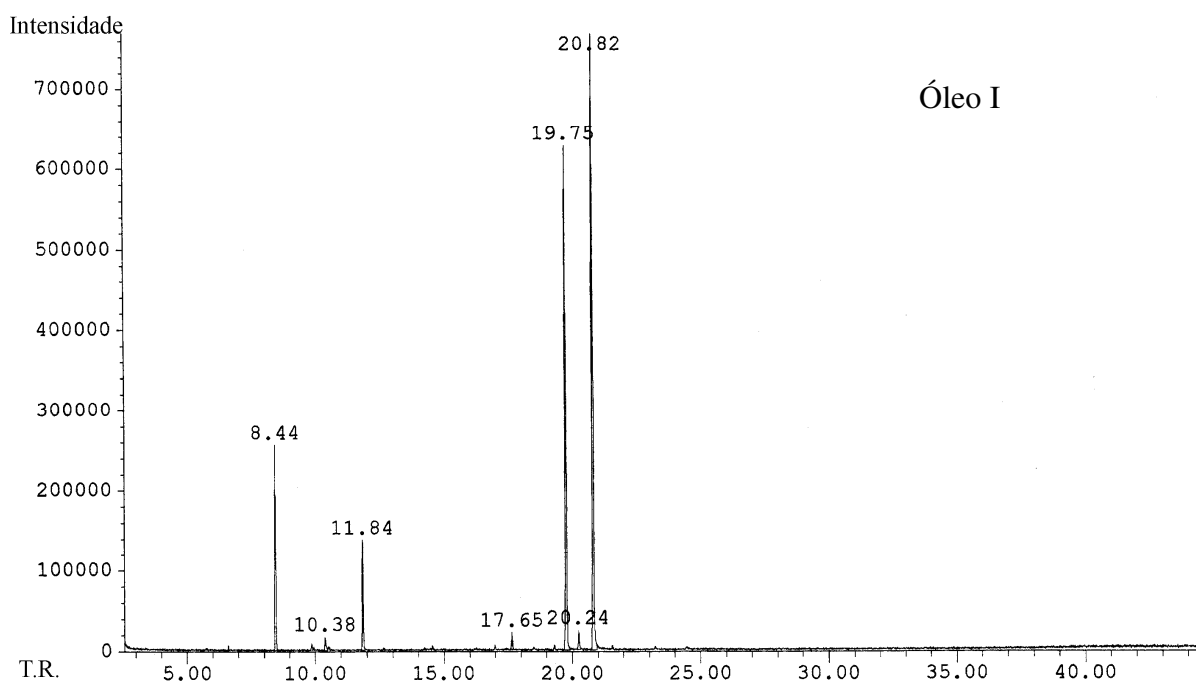


Figura 16. Cromatograma do óleo essencial da parte aérea de *P. apodocephala* coletado em fevereiro de 2000.

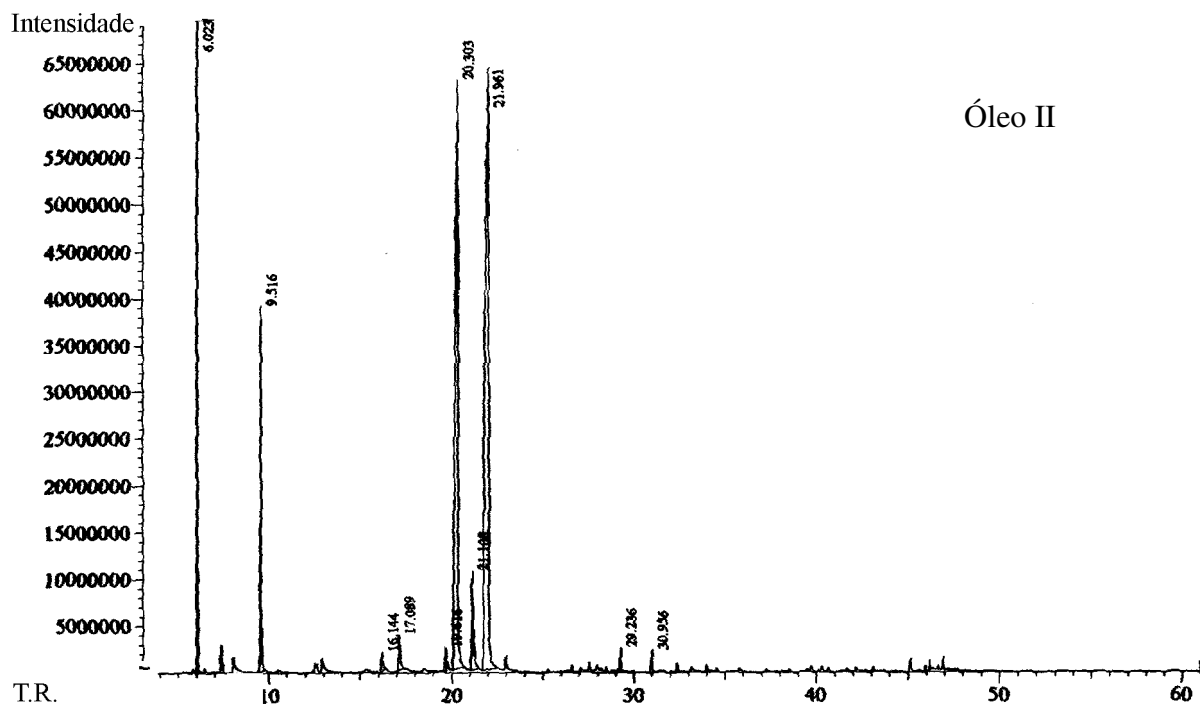


Figura 17. Cromatograma do óleo essencial da parte aérea de *P. apodocephala* coletado em fevereiro de 2004.

Tabela 21. Percentuais dos componentes químicos (%) dos óleos essenciais da parte aérea de *P. apodochepala* (I e II).

Constituintes	IK	I	II	Lit*
Monoterpenos				
(02) α -pineno	940	11,4	10,7	4,4
(58) 6-metil-heptan-2-ona	991	1,0	-	-
(38) limoneno	1012	6,7	6,9	5,8
(59) nerol	1221	-	0,8	-
(60) neral	1235	34,2	32,2	28,1
(61) geraniol	1252	1,3	3,4	-
(62) geranial	1270	44,5	42,9	25,1
Teor de monoterpenos		99,1	96,9	63,4
Sesquiterpenos				
(20) δ -elemeno	1328	-	-	1,3
(23) α -copaeno	1359	-	-	5,8
(24) β -elemeno	1376	-	-	9,9
(25) β -cariofileno	1420	-	0,6	-
(63) α -bergamoteno	1424	-	-	2,5
(26) α -humuleno	1456	-	0,6	-
(27) γ -muuroleno	1459	-	-	1,1
(31) α -muuroleno	1461	-	-	1,8
(64) γ -elemeno	1480	-	-	1,1
(65) calameneno	1502	-	-	2,8
Teor de sesquiterpenos		0,0	1,2	26,3
Total identificado		99,1	98,1	89,7

I - Óleo coletado em fevereiro de 2000; II - óleo coletado em fevereiro 2004; *literatura (Craveiro et al., 1986)

Sabendo do potencial biológico do óleo essencial de *P. apodocephala*, o mesmo foi submetido a testes de atividade larvicida utilizando larvas do *Aedes aegypti* no terceiro estágio e nematicida, usando larvas do nematóide *Meloidogyne incognita*. A Tabela 22 mostra que os óleos essenciais I e II apresentaram significativa atividade frente ao nematóide testado, entretanto o óleo II mostrou-se fracamente ativo contra as larvas do *A. aegypti*. Como os principais constituintes dos óleos são neral e geranial, presume-se que estes compostos sejam os responsáveis por aquelas atividades.

Os resultados obtidos dos respectivos testes estão descritos na Tabela 22, indicada abaixo.

Tabela 22. Resultados referentes às atividades larvicida e nematicida dos óleos essenciais da parte aérea de *P. apodocephala*.

Mortalidade da larva (%)						
horas	<i>M. incognita</i>			<i>A. aegypti</i>		
	óleo I	óleo II	DMSO	H ₂ O	Conc. (µg/mL)	óleo II
24	90	81	0	0	500	96
48	92	90	2	4	250	62
72	94	92	4	5	100	22
sobrev.	0	0	6	8	50	3
					25	nt

nt = não testado; sobrev. = n^o de microorganismos sobreviventes; controle: DMSO e H₂O

2.7 Identificação dos constituintes químicos do óleo essencial da parte aérea de *Pectis oligocephala* Baker

Pectis oligocephala [sin. *Lorentea oligocephala* Gardn., *Lorentea ramosissima* Gardn.] é uma erva anual, ereta, muito ramificada, com folhas lineares; capítulos de 15 a 20 flores, longo-pendunculados; involúcro alongado, oblanceolado e subulado (Martius, 1967).

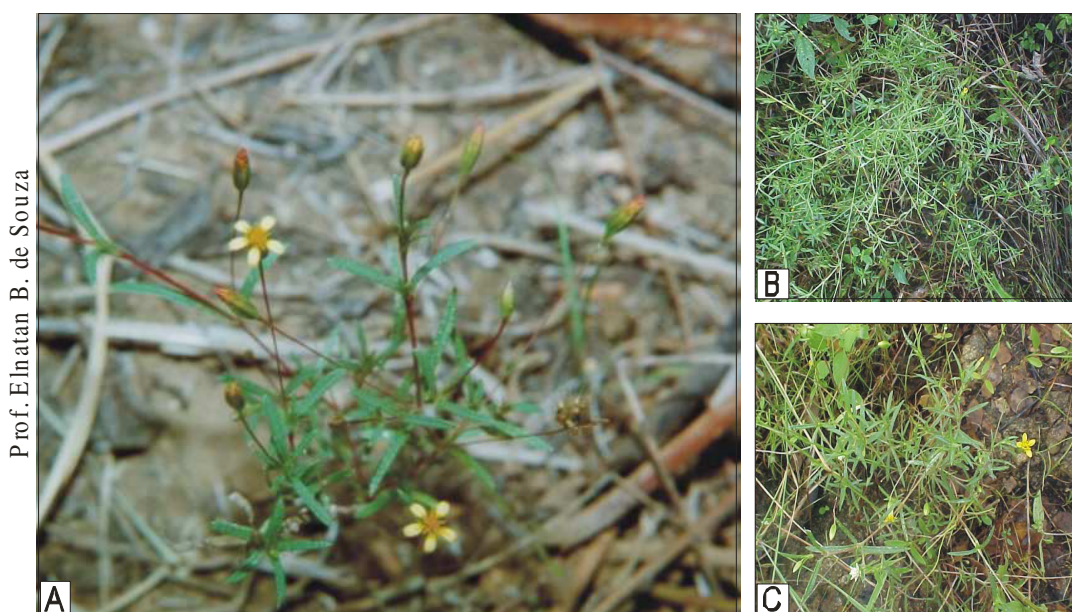


Figura 18. Fotos de *P. oligocephala*. A – folhas e inflorescências; B e C – planta inteira.

A parte aérea de exemplares de *P. oligocephala*, no estágio de floração, foi coletada na Fazenda Três Lagoas, Sobral-CE., em abril de 2000 e julho de 2004, e submetida ao processo de hidrodestilação em aparelho tipo Clevenger por um período de duas horas. Os óleos essenciais foram codificados como I e II, e foram obtidos em 0,4 e 0,2% de rendimento, respectivamente.

A análise dos óleos essenciais possibilitou a identificação de 9 componentes (Tabela 23, pág. 125), representando 98,3 e 100% das amostras analisadas. Os óleos foram caracterizados por apresentarem um elevado teor de monoterpenos, sendo os constituintes principais *p*-cimeno (70,9 e 50,3%) e timol (24,4 e 44,7%). Óleos essenciais contendo elevado teor destes compostos têm apresentado atividades antisséptica (Craveiro et al., 1981),

antifúngica (Couladis et al., 2004) e antimicrobiana (Belleti et al., 2004). Desse modo, submeteu-se os óleos obtidos aos mesmos testes realizados com os óleos de *P. apodocephala*.

As Figuras 19 e 20, representam os cromatogramas dos óleos essenciais obtidos da parte aérea de *P. oligocephala*.

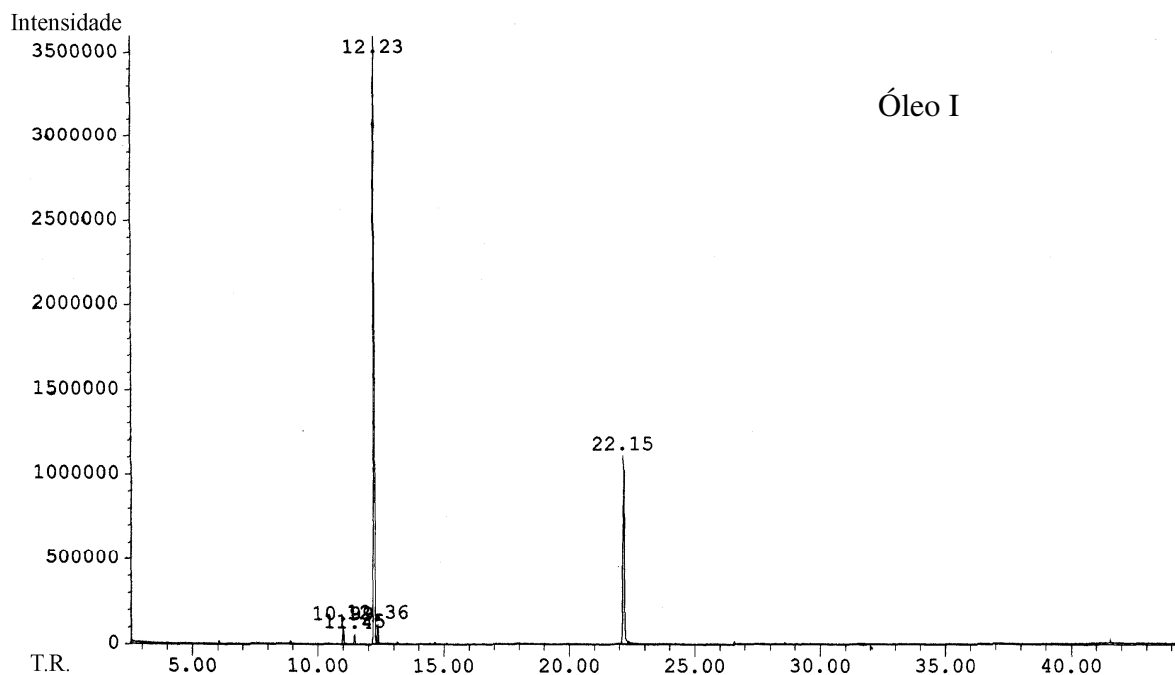


Figura 19. Cromatograma do óleo essencial da parte aérea de *P. oligocephala* coletado em abril de 2000.

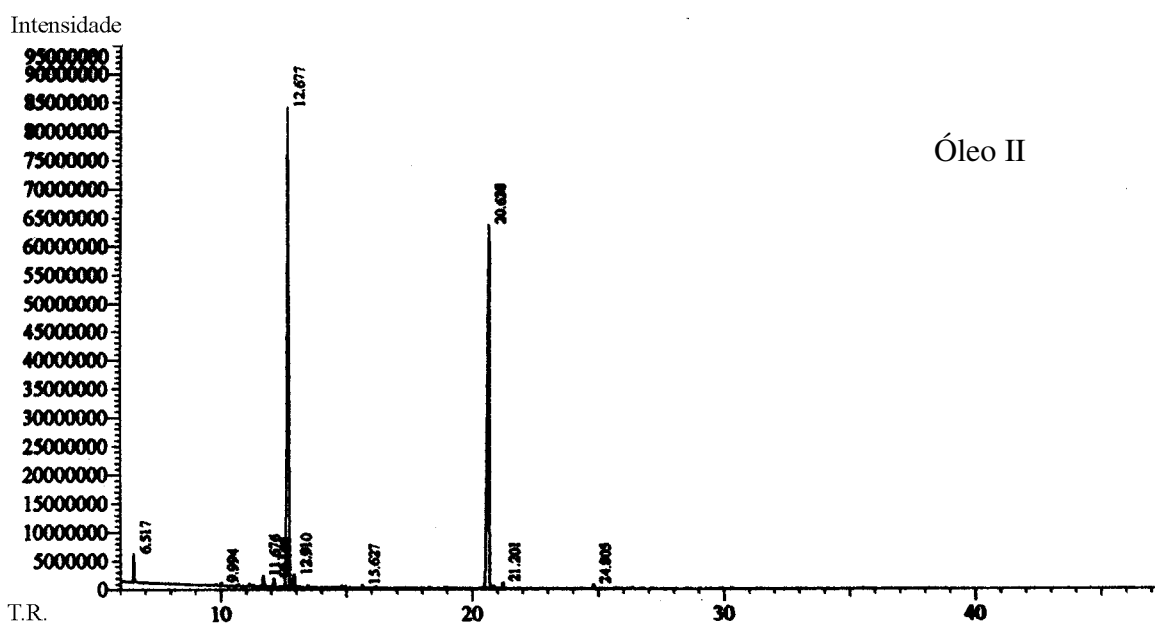


Figura 20. Cromatograma do óleo essencial da parte aérea de *P. oligocephala* coletado em julho de 2004.

Tabela 23. Percentuais dos componentes químicos (%) dos óleos essenciais da parte aérea de *P. oligocephala* (I e II).

Constituintes	IK	I	II
Monoterpenos			
(02) α -pineno	939	-	0,2
(05) β -mirceno	993	1,7	0,7
(06) α -felandreno	1007	0,9	0,5
(09) <i>p</i> -cimeno	1026	70,9	50,3
(38) limoneno	1034	-	1,2
(10) β -felandreno	1046	2,1	-
(66) <i>p</i> -ment-2-en-1-ol	1124	-	0,3
(67) timol	1289	24,4	44,7
Teor de monoterpenos		100,0	97,9
Sesquiterpenos			
(25) β -cariofileno	1427	-	0,4
Teor de sesquiterpenos		0,0	0,4
Total identificado		100,0	98,3

I - Óleo coletado em abril de 2000; II - óleo coletado em julho de 2004

Como pode ser observado, na Tabela 24, os óleos essenciais exibiram uma significativa *atividade nematocida*. De maneira semelhante ao óleo de *P. apodocephala*, o óleo de *P. oligocephala* mostrou-se fracamente ativo contra as larvas do *A. aegypti*. Diante destes resultados, acredita-se que o *p*-cimeno seja o principal responsável pela atividade dos óleos, sem entretanto desprezarmos uma possível ação sinérgica dos componentes dos óleos.

Tabela 24. Resultados referentes às atividades nematocida e larvicida dos óleos essenciais da parte aérea de *P. oligocephala*.

Mortalidade da larva (%)						
Horas	<i>M. incognita</i>			<i>A. aegypti</i>		
	óleo I	óleo II	DMSO	H ₂ O	Conc. (μ g/mL)	óleo II
24	96	92	0	0	500	100
48	100	97	2	4	250	100
72	100	98	4	5	100	100
Sobrev.	0	0	6	8	50	60
					25	17

nt = não testado; sobrev. = n^o de microorganismos sobreviventes; controle: DMSO e H₂O

2.8 Identificação dos constituintes químicos do óleo essencial da parte aérea de *Vernonia chalybaea* Mart.

Vernonia chalybaea é uma planta de porte subarbustiva, com cerca de 1,0 m de altura, e muito ramifica. Caules com pêlos cinzas, folhas de cor verde-escura, subsésseis, oblanceoladas, levemente onduladas, com pêlos cinzas de ambos os lados. Os capítulos são pequenos e constituídos de 15 a 25 flores, com muitas brácteas e papús de cor branca (Martius, 1967).

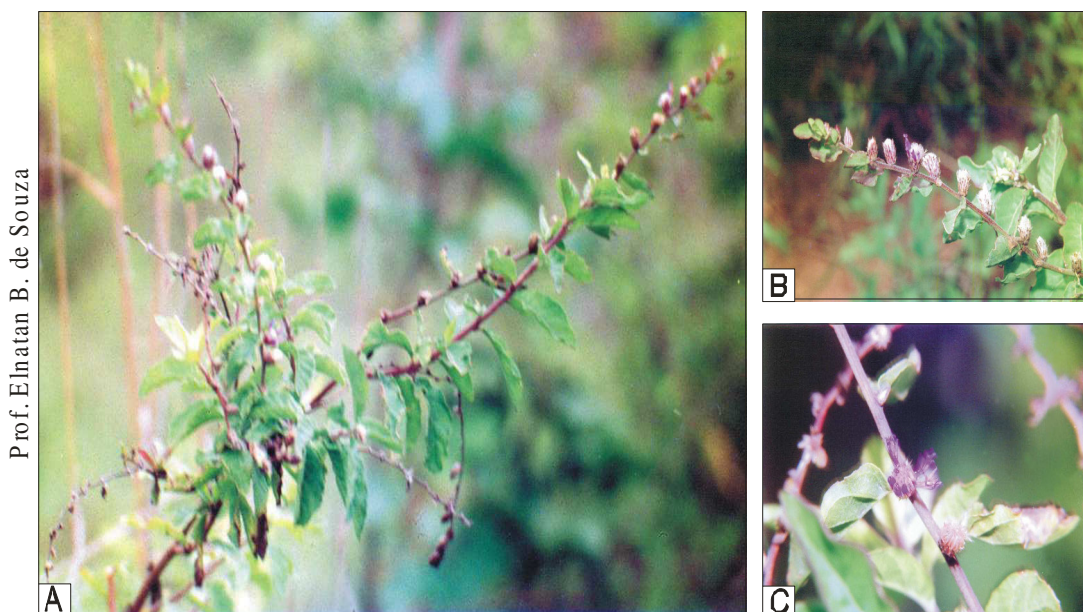


Figura 21. Fotos de *V. chalybaea*. A, B e C – ramos, folhas e inflorescências.

A parte aérea de *V. chalybaea*, no período de floração, foi coletada na Fazenda Três Lagoas, Sobral-CE., em maio de 2000, e submetidas ao processo de hidrodestilação em aparelho tipo Clevenger por um período de duas horas; obtendo-se um óleo com 0,05% de rendimento, em relação ao peso fresco da planta.

A análise do óleo essencial resultou na identificação de 23 componentes, representando 87,3% da composição química do óleo. Como pode ser observado na Tabela 25, pág. 128, o óleo foi caracterizado pela presença de mono- e sesquiterpenos em proporções semelhantes.

Em ambas as frações, os hidrocarbonetos foram detectados em maior número, sendo α -pineno (9,7%), β -pineno (30,6%), β -cariofileno (12,1%) e biciclogermacreno (8,6%), os constituintes majoritários.

A Figura 22 apresenta o cromatograma do óleo essencial obtido da parte aérea de *V. chalybaea*.

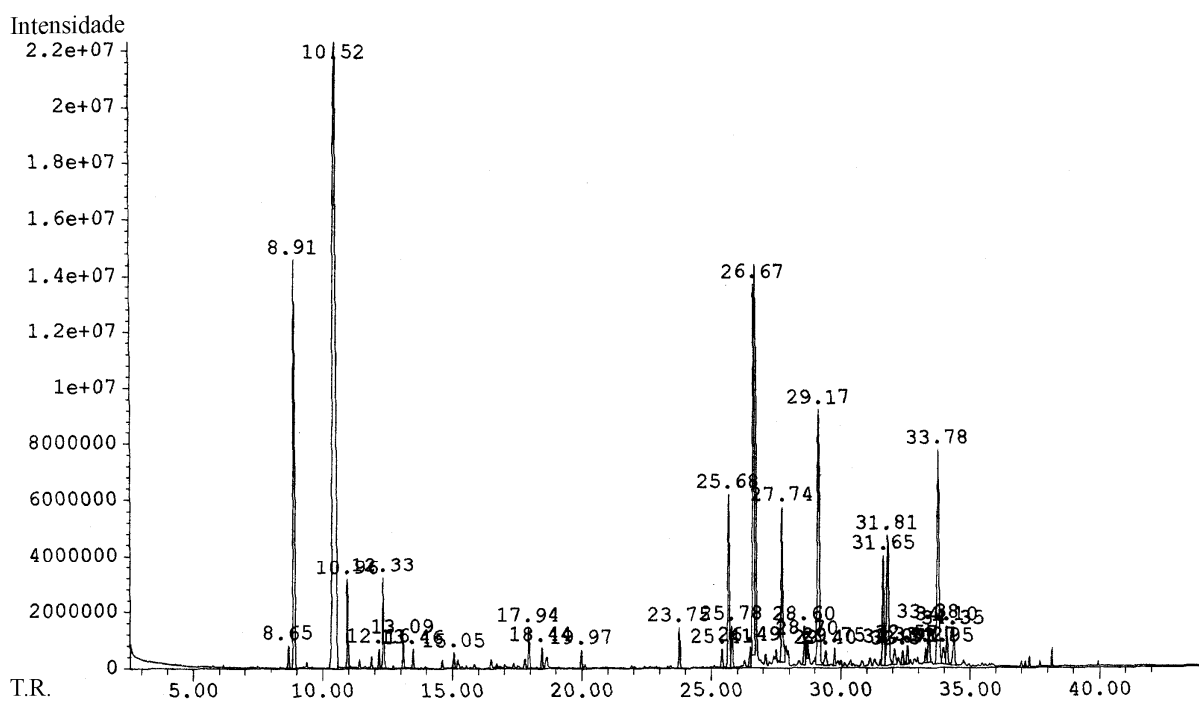


Figura 22. Cromatograma do óleo essencial da parte aérea de *V. chalybaea* coletado em maio de 2000.

Tabela 25. Percentuais dos componentes químicos (%) do óleo essencial da parte aérea de *V. chalybaea*.

Constituintes	IK	I
Monoterpenos		
(01) α -tujeno	924	0,4
(02) α -pineno	931	9,7
(04) β -pineno	977	30,6
(05) β -mirceno	990	1,5
(09) <i>p</i> -cimeno	1023	0,4
(38) limoneno	1028	1,7
(12) (<i>E</i>)- β -ocimeno	1050	0,5
(13) γ -terpineno	1060	0,4
(68) isovalerato de isoamila	1105	0,3
(17) tepinen-4-ol	1187	0,8
(18) α -terpineol	1201	0,5
Teor de monoterpenos		46,8
Sesquiterpenos		
(20) δ -elemeno	1351	0,8
(69) β -bourboneno	1398	0,5
(24) β -elemeno	1406	4,5
(70) isoitaliceno	1409	1,1
(63) <i>cis</i> - α -bergamoteno	1428	0,5
(25) β -cariofileno	1434	12,1
(26) α -humuleno	1464	4,1
(27) γ -muuroloeno	1488	0,9
(30) biciclogermacreno	1504	8,6
(71) (<i>Z</i>)- α -bisaboleno	1511	0,5
(36) espatulenol	1575	3,0
(37) óxido de cariofileno	1579	3,9
Teor de sesquiterpenos		40,5
Total identificado		87,3

2.9 Identificação dos constituintes químicos do óleo essencial da parte aérea de *Vernonia scorpioides* (Lam.) Pers.

Vernonia scorpioides [sin. *Conyza scorpioides* Lam., *Lepidaploa scorpioides* Cass., *V. centriflora* Link. e Otto, *V. flavescens* Less, *V. subrepanda* Pers., *Cacalia tournefortioides* (H.B.K.) Kuntze], conhecida vulgarmente por erva-de-préa, erva-de-são-simão, capichingui, capichingui-de-bicho, noqueira, é uma planta perene, subarbustiva, de até 2,50 m de altura, com ramos cinéreo-pubescentes, folhas de 8 a 15 cm de comprimento, sem pêlos na face superior e cinéreo-acetinadas na face inferior; inflorescência em amplas panículas, com pequenos e numerosos capítulos florais (Lorenzi, 2002; Toigo et al, 2004).

Segundo Barriga in Toigo (2004) essa espécie possui uso popular em enfermidades da pele, no tratamento de reumatismos, nevralgias e como antiinflamatório.

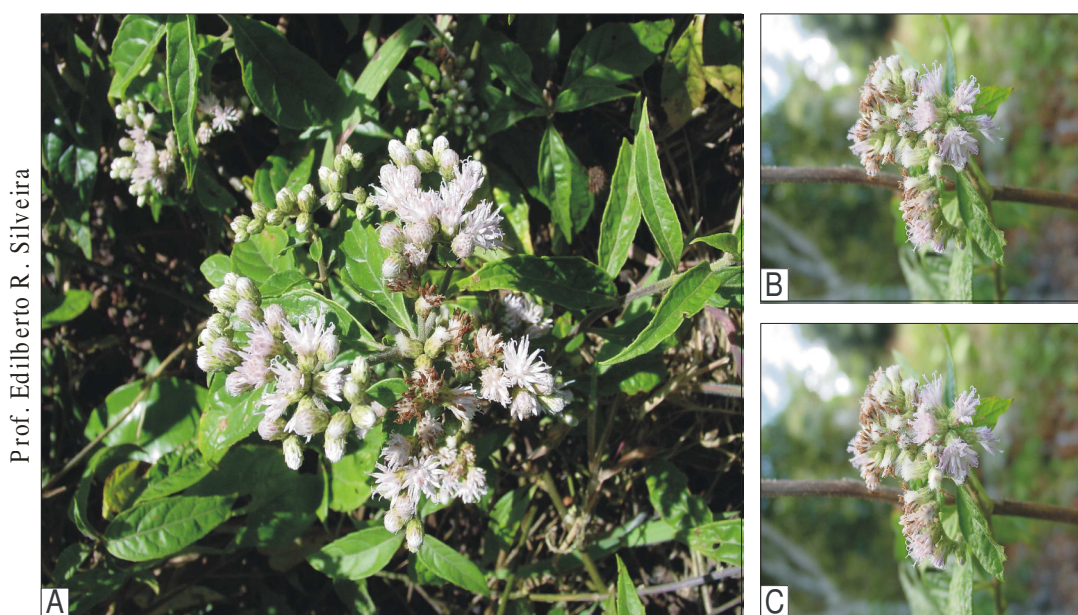


Figura 23. Fotos de *V. scorpioides*. A – População; B e C – folhas e inflorescências.

A parte aérea de *V. scorpioides*, em estágio de floração, foi coletada no Pico Alto-Guaramiranga, em abril de 2003, e submetida ao processo de hidrodestilação em aparelho tipo Clevenger por um período de duas horas; obtendo-se um óleo com 0,1% de rendimento.

A análise do óleo essencial possibilitou a identificação de 18 componentes (Tabela 26, pág. 131), representando 95,3% da composição química total do óleo. Como pode ser observado, o óleo foi caracterizado por um elevado teor de hidrocarbonetos sesquiterpênicos, tendo como principais constituintes β -cariofileno (30,6%), germacreno B (27,3%) e biciclogermacreno (8,5%).

O resultado obtido da análise do óleo essencial da parte aérea de *V. scorpioides* apresentou significativa diferença quando comparado com aquele obtido da outra espécie de *Vernonia* por nós investigada, com relação à fração monoterpênic. Enquanto não foi identificado nenhum monoterpene no óleo essencial de *V. scorpioides*, o óleo de *V. chalybaea* foi caracterizado por conter um elevado teor de monoterpenos, entre os quais α -pineno (9,7%) e β -pineno (30,6%) foram os compostos mais representativos. Entretanto, com relação ao grupo dos sesquiterpenos as duas espécies mostraram grande similaridade. Ambas apresentaram significativa quantidade de β -cariofileno e biciclogermacreno, tendo ainda δ -elemeno, β -bourboneno, β -elemeno, α -humuleno e óxido de cariofileno como constituintes comuns.

A Figura 24 apresenta o cromatograma do óleo essencial obtido da parte aérea de *V. scorpioides*.

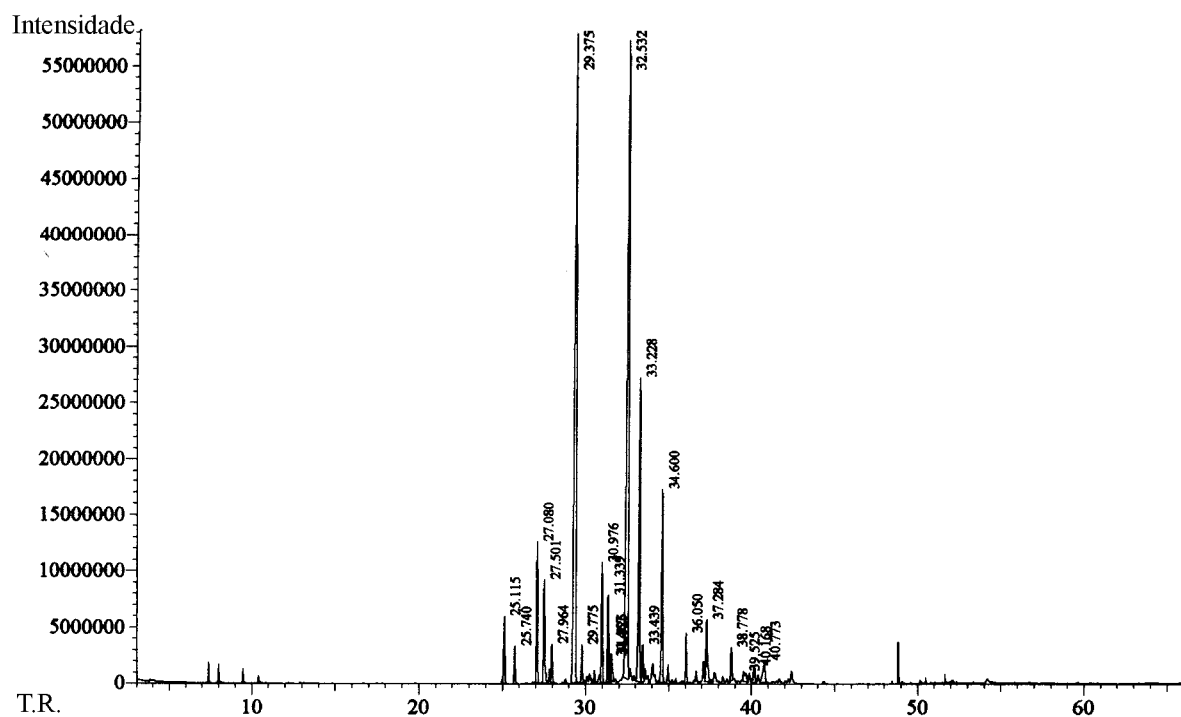


Figura 24. Cromatograma do óleo essencial da parte aérea de *V. scorpioides* coletado em abril de 2004.

Tabela 26. Percentuais dos componentes químicos (%) do óleo essencial da parte aérea (I) de *Vernonia scorpioides*.

Constituintes	IK	I
Sesquiterpenos		
(20) δ -elemeno	1337	1,0
(72) α -cubebeno	1349	4,0
(23) α -copaeno	1377	3,1
(69) β -bourboneno	1385	0,5
(24) β -elemeno	1394	0,7
(25) β -cariofileno	1423	30,6
(73) β -copaeno	1431	1,1
(26) α -humuleno	1455	3,1
(40) <i>allo</i> -aromadendreno	1463	2,7
(74) 6-dimetoxi-ageratocromeno	1467	1,2
(29) germacreno D	1487	27,3
(30) biciclogermacreno	1501	8,5
(31) α -muuroleno	1505	1,0
(34) δ -cadineno	1528	5,2
(35) germacreno B	1558	1,4
(37) óxido de cariofileno	1583	2,4
(57) <i>epi</i> - α -muurolol	1641	0,6
(75) α -cadinol	1654	0,9
Teor de sesquiterpenos		95,3
Total identificado		95,3

2.10 Identificação dos constituintes químicos dos óleos essenciais da parte aérea de *Verbesina diversifolia* D.C.

Verbesina diversifolia, conhecida vulgarmente como fumo bravo de Pernambuco, é um subarbusto de caule herbáceo e glabro de até 2 m de altura, ramos alados, folhas alternadas, longo-cuneadas na base, esparso-pubescentes na parte superior e mole-pubescentes-aveludadas na parte inferior. As flores são brancas ou amareladas e dispostas em corimbos compostos (Corrêia, 1975).

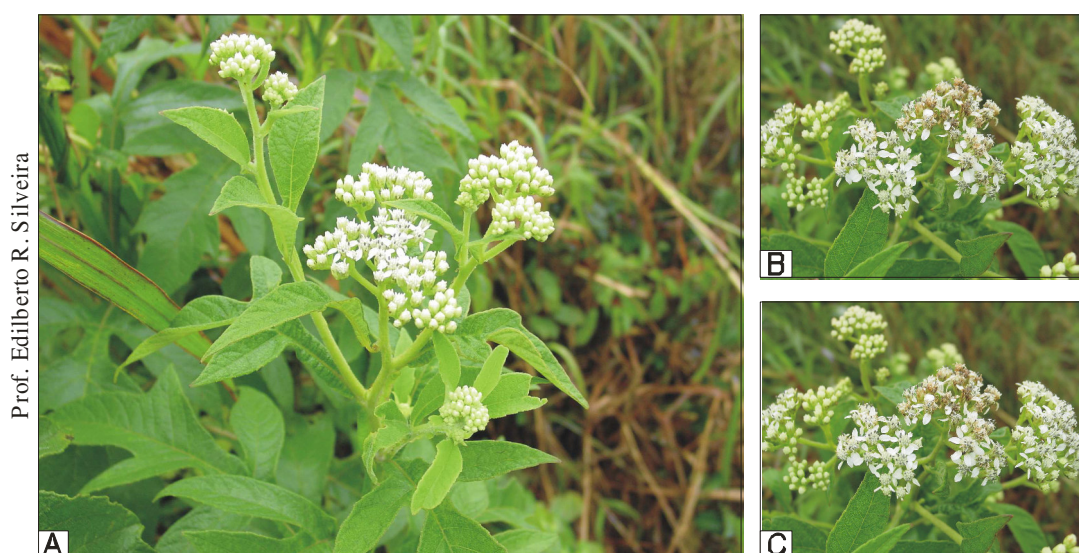


Figura 25. Fotos de *V. diversifolia*. A, B e C – ramos, folhas e inflorescências.

A parte aérea de *V. diversifolia* foi coletada no Pico Alto-Guaramiranga, em maio de 2004 em diferentes estágios ontogenéticos (vegetativo e floração). O rendimento foi de 0,01% para o óleo obtido no estágio de floração (óleo I) e 0,12% para o óleo obtido no estágio vegetativo (óleo II).

A análise dos óleos essenciais possibilitou a identificação de 22 componentes (Tabela 27, pág. 135), representando 82 e 90,0% dos óleos das amostras analisadas. Os óleos obtidos das duas coletas foram caracterizados por apresentarem um elevado teor de sesquiterpenos, dos quais β -cariofileno (6,0% I; 11,1% II), δ -himachaleno (18,8% I; 6,8% II),

biciclogermacreno (19,0% I; 20,8% II) e germacreno-D-4-ol (15,5% I; 14,6% II) foram os principais constituintes.

As Figuras 26 e 27 apresentam os cromatogramas dos óleos essenciais obtidos da parte aérea com e sem inflorescência de *V. diversifolia*.

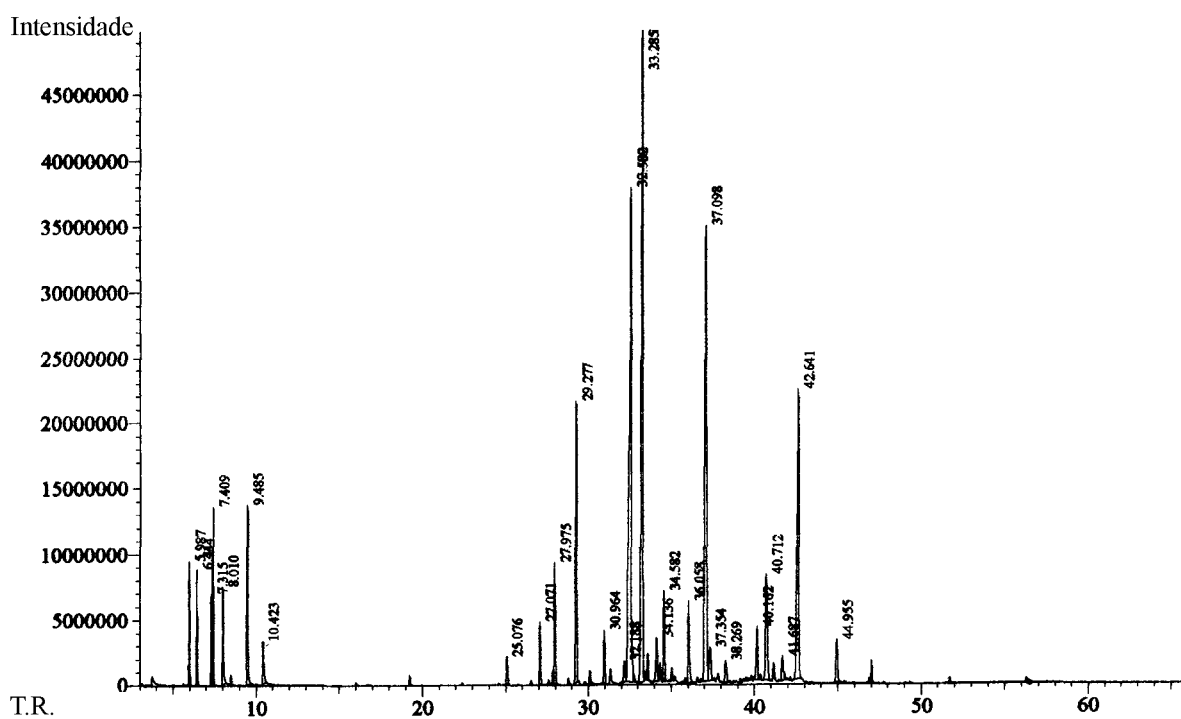


Figura 26. Cromatograma do óleo essencial da parte aérea de *V. diversifolia* em estágio de floração.

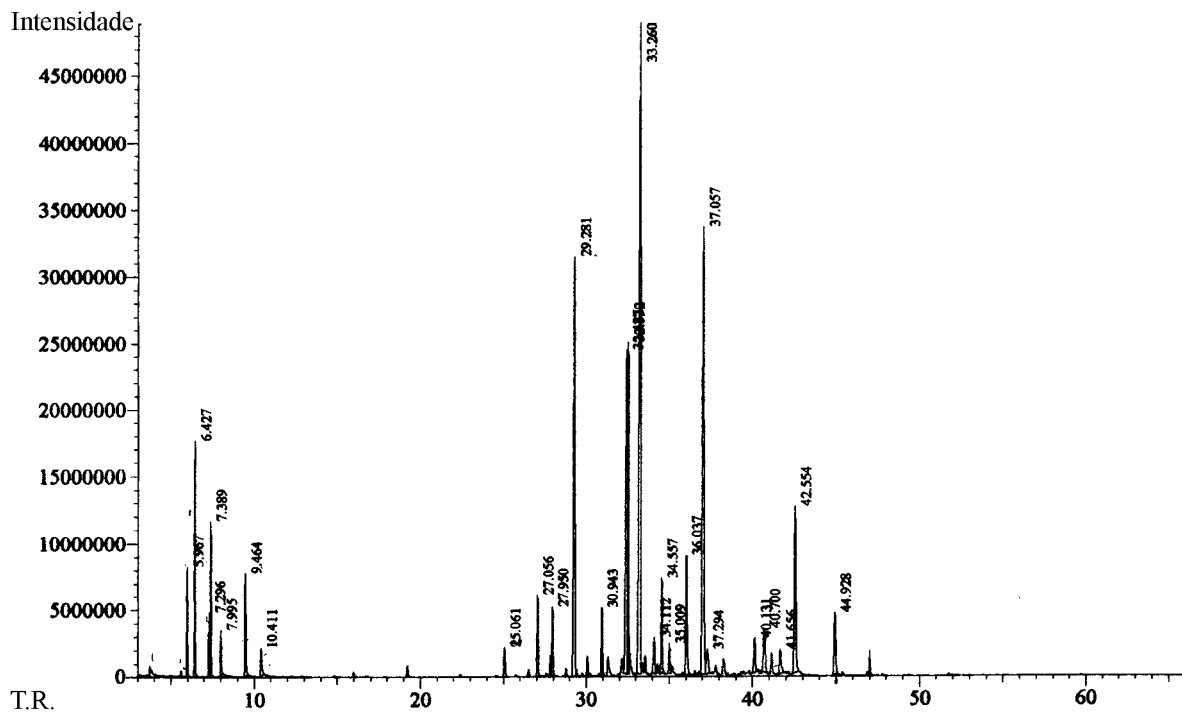


Figura 27. Cromatograma do óleo essencial da parte aérea de *V. diversifolia* em estágio vegetativo.

Tabela 27. Percentuais dos componentes químicos (%) dos óleos essenciais da parte aérea de *V. diversifolia*.

Constituintes	IK	I	II
Monoterpenos			
(02) α -pineno	939	1,5	1,4
(77) canfeno	948	1,4	3,2
(03) sabineno	966	1,2	0,9
(04) β -pineno	968	2,3	2,2
(05) β -mirceno	981	1,5	0,9
(10) β -felandreno	1011	2,8	1,9
(12) (<i>E</i>)- β -ocimeno	1031	0,9	0,7
Teor de monoterpenos		11,6	11,2
Sesquiterpenos			
(23) α -copaeno	1373	1,2	1,8
(24) β -elemeno	1392	2,4	1,5
(25) β -cariofileno	1419	6,0	11,1
(26) α -humuleno	1454	1,1	1,5
(29) germacreno D	1484	-	10,8
(77) γ -himachaleno	1483	18,8	6,8
(30) biciclogermacreno	1481	19,0	20,8
(34) δ -cadineno	1528	1,9	2,2
(78) (<i>E</i>)- γ -bisaboleno	1531	-	0,7
(35) germacreno B	1558	1,9	3,1
(45) germacreno-D-4-ol	1579	15,5	14,6
(37) óxido de cariofileno	1583	-	1,1
(79) viridiflorol	1604	0,7	-
(57) <i>epi</i> - α -muurolol	1643	1,4	1,0
(76) α -cadinol	1655	-	1,8
Teor de sesquiterpenos		70,4	78,8
Total identificado		82,0	90,0

I - Óleo em estágio de floração; II - óleo em estágio vegetativo

Como pode ser observado foram analisados os óleos essenciais de exemplares pertencentes a nove espécies de gêneros diversos (*Baccharis trinervis*, *Eupatorium ballotaefolium*, *E. betonicaeforme*, *E. pauciflorum*, *Pectis apodocephala*, *P. oligocephala*, *Vernonia chalybaea*, *V. scorpiodes*, *Verbesina diversifolia*), pertencentes à família Asteraceae. Este estudo conduziu a identificação de setenta e nove constituintes químicos, na grande maioria representados por mono- e sesquiterpenos. Outros tipos de constituintes como ésteres, cromonas e fenóis, foram também identificados. É importante ressaltar que a caracterização destes constituintes só foi possível através de RMN ^1H e ^{13}C .

Observou-se que os monoterpenos foram predominantes nos óleos essenciais de *Baccharis trinervis*, *Pectis apodocephala* e *Pectis oligocephala* enquanto os sesquiterpenos foram obtidos em maior teor nas três espécies de *Eupatorium* e *Vernonia scorpioides*.

Os sesquiterpenos β -cariofileno, α -humuleno, biciclogermacreno e δ -cadineno constituem-se compostos comuns às três espécies de *Eupatorium*, com exceção do óleo da parte aérea de *E. ballotaefolium*, coletado em junho de 1999, que não apresentou em sua composição o sesquiterpeno biciclogermacreno.

Os monoterpenos α -pineno e limoneno, e o sesquiterpeno β -cariofileno, foram detectados nas duas espécies de *Pectis*, enquanto o óleo da parte aérea de *P. oligocephala*, obtido em abril de 2000, não apresentou estes compostos.

As espécies de *Vernonia* se caracterizaram por apresentar como constituintes comuns, os sesquiterpenos δ -elemeno, β -bourboneno, β -elemeno, β -cariofileno, α -humuleno, biciclogermacreno e óxido de cariofileno.

Em todas as amostras analisadas, constatou-se a presença de β -cariofileno; este constituinte apresentou um elevado teor nos óleos obtidos das espécies *B. trinervis*, *E. ballotaefolium*, *E. betonicaeforme* e *V. chalybaea*.

As substâncias de número **22, 25, 26, 29, 36, 37, 39, 40, 45, 50, 51, 67 e 78** foram previamente isoladas de *Eupatorium* e correspondem no levantamento aos números **320, 309, 307, 304, 300, 310, 520, 301, 305, 289, 286, 518 e 302**, respectivamente.

Os resultados das análises dos óleos essenciais aqui apresentados culminaram em várias publicações (Albuquerque et al. 2006; 2005; 2004; 2003; 2001; 2000).

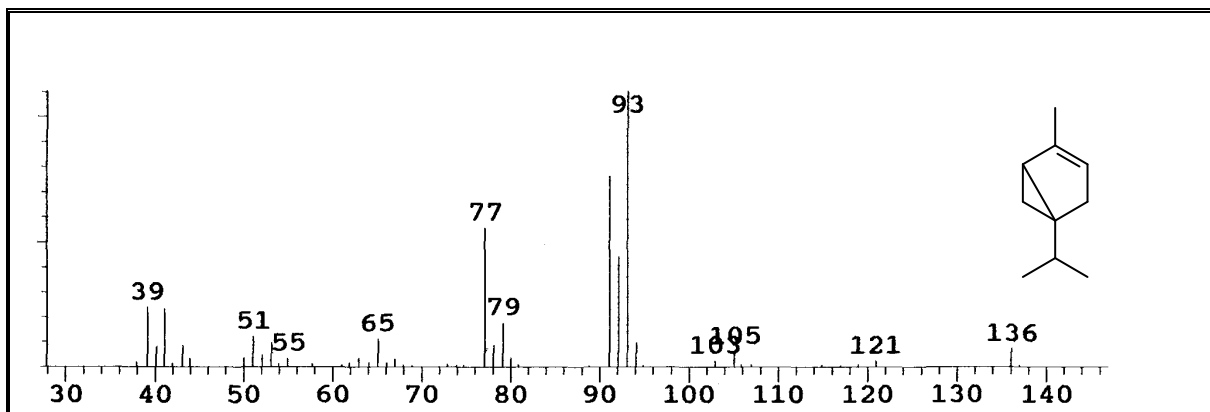


Figura 28. Espectro de massa do α -tujeno (01).

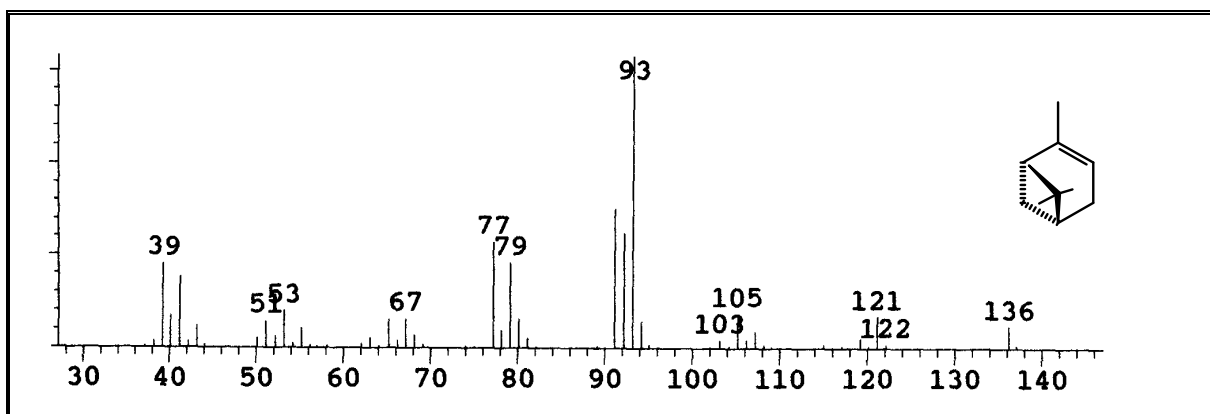


Figura 29. Espectro de massa do α -pineno (02).

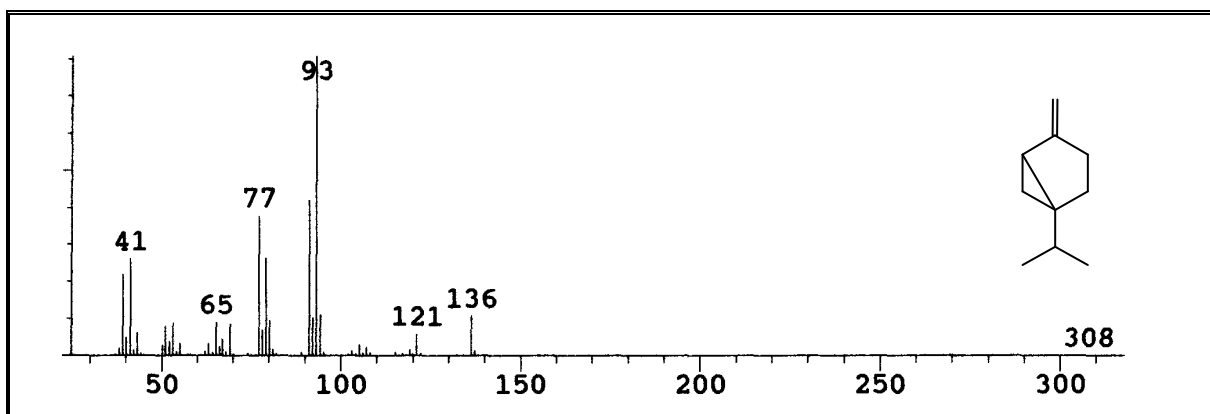


Figura 30. Espectro de massa do sabineno (03).

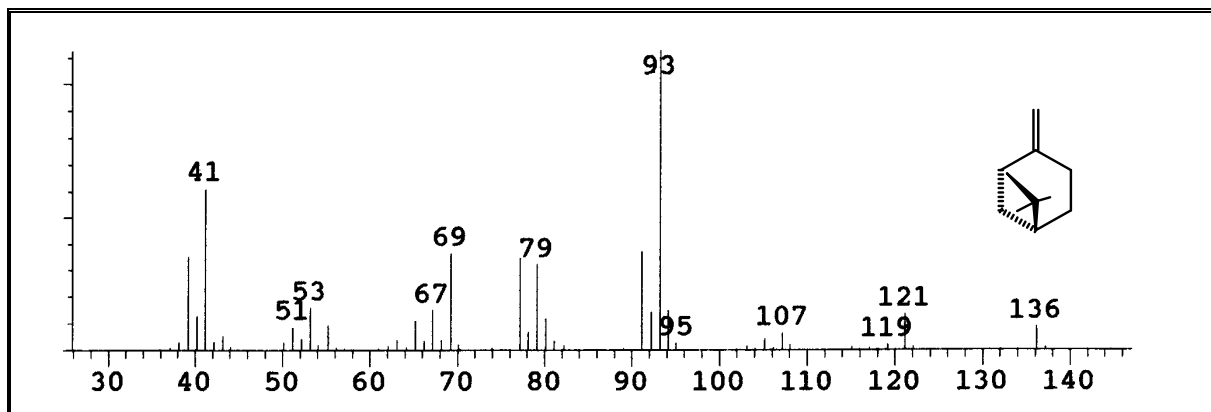


Figura 31. Espectro de massa do β -pineno (04).

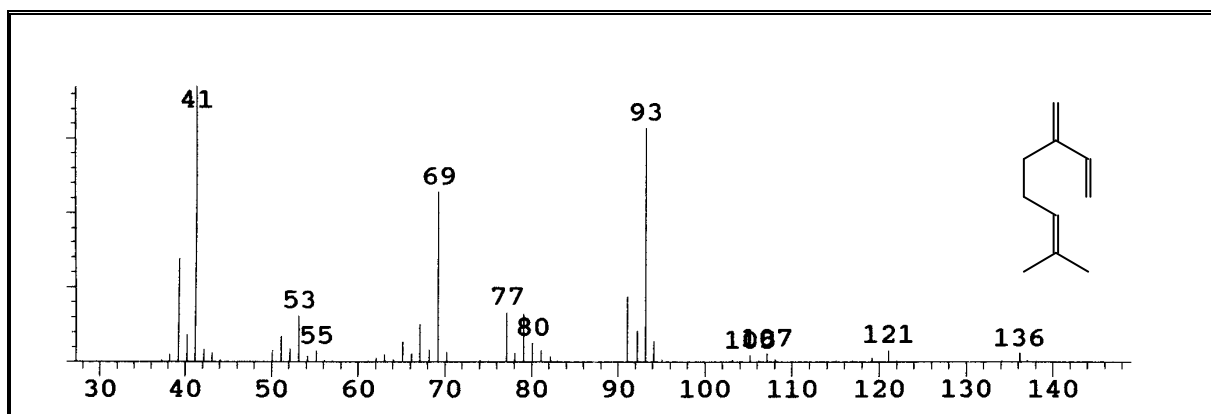


Figura 32. Espectro de massa do β -mirceno (05).

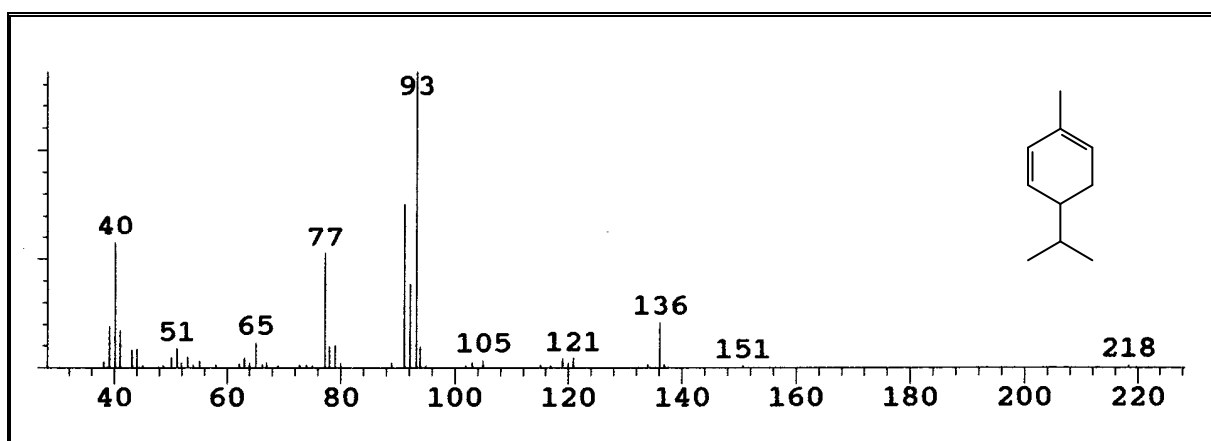


Figura 33. Espectro de massa do α -felandreno (06).

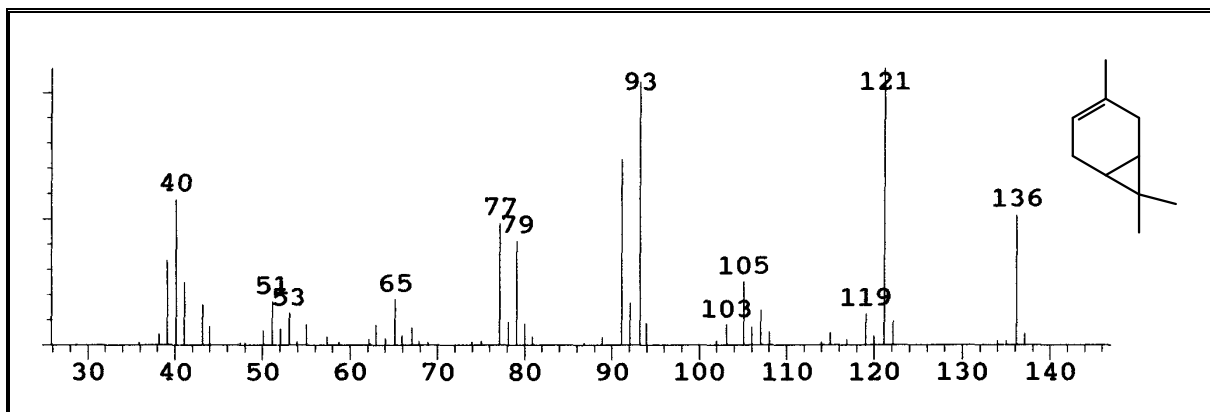


Figura 34. Espectro de massa do δ -careno (07).

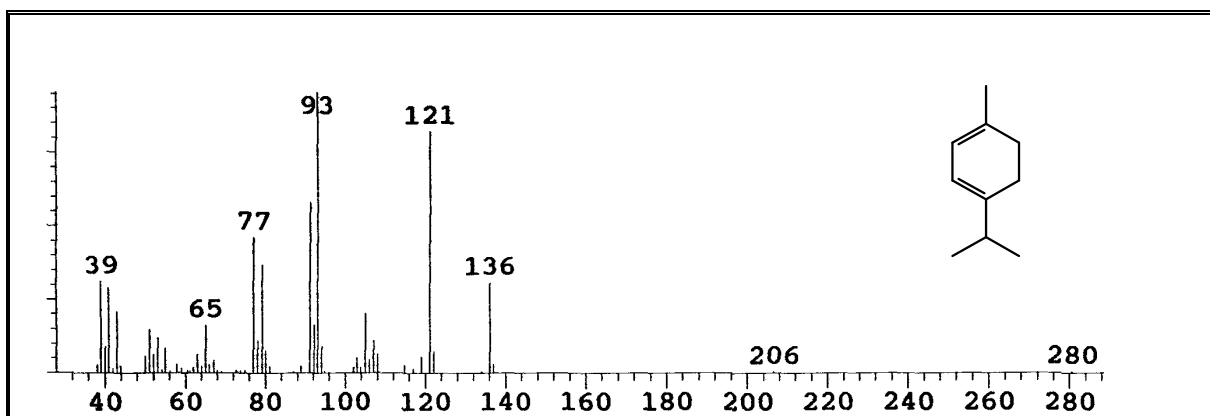


Figura 35. Espectro de massa do α -terpineno (08).

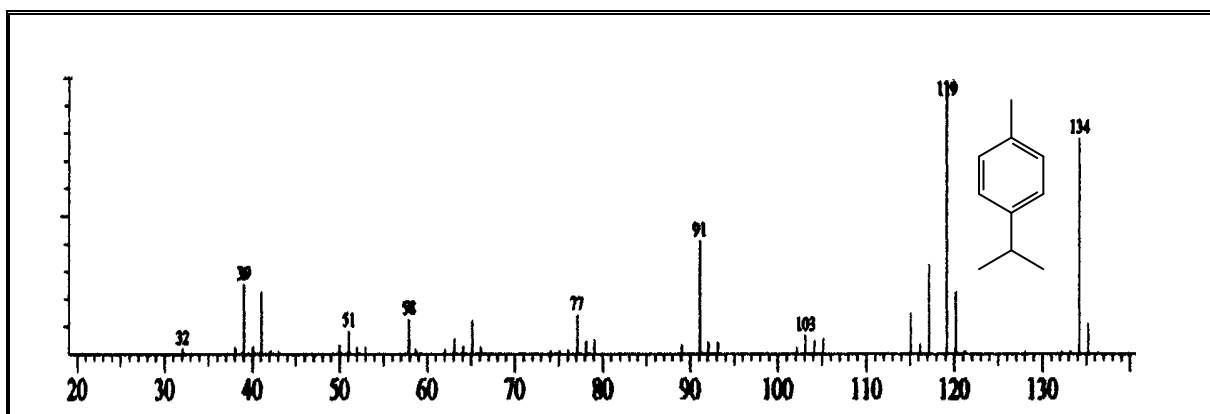


Figura 36. Espectro de massa do *p*-cimeno (09).

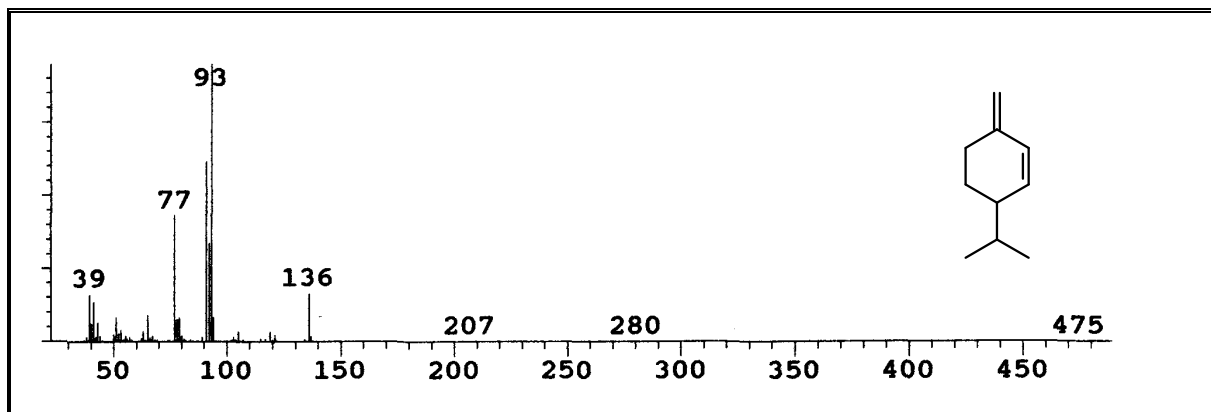


Figura 37. Espectro de massa do β -felandreno (10).

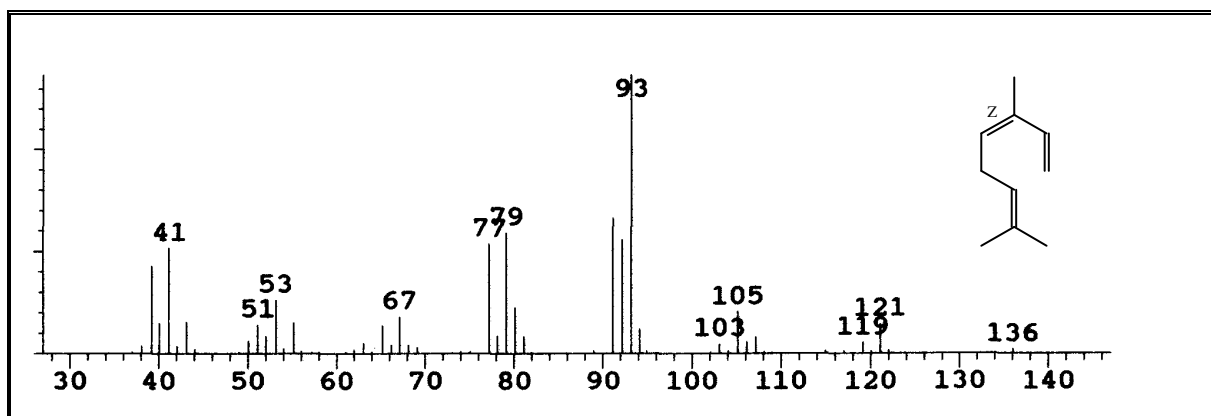


Figura 38. Espectro de massa do (Z)- β -ocimeno (11).

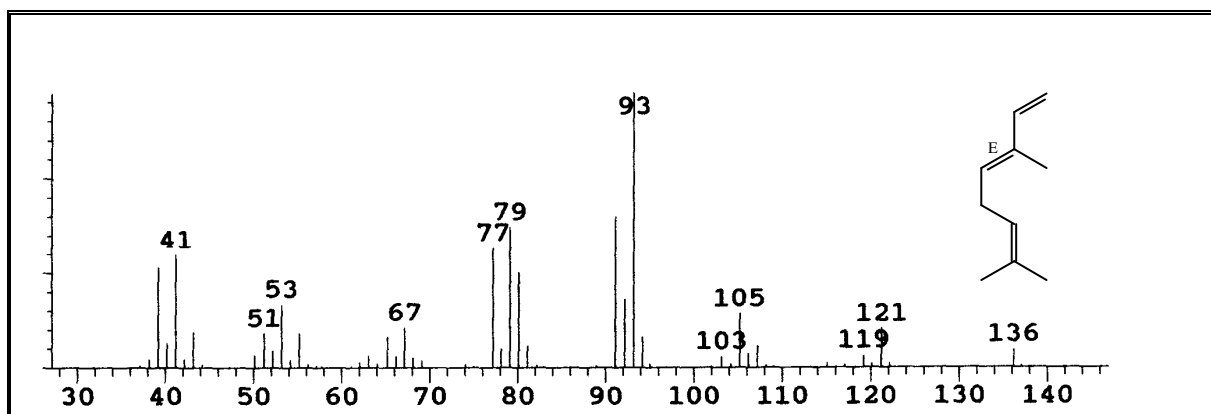


Figura 39. Espectro de massa do (E)- β -ocimeno (12).

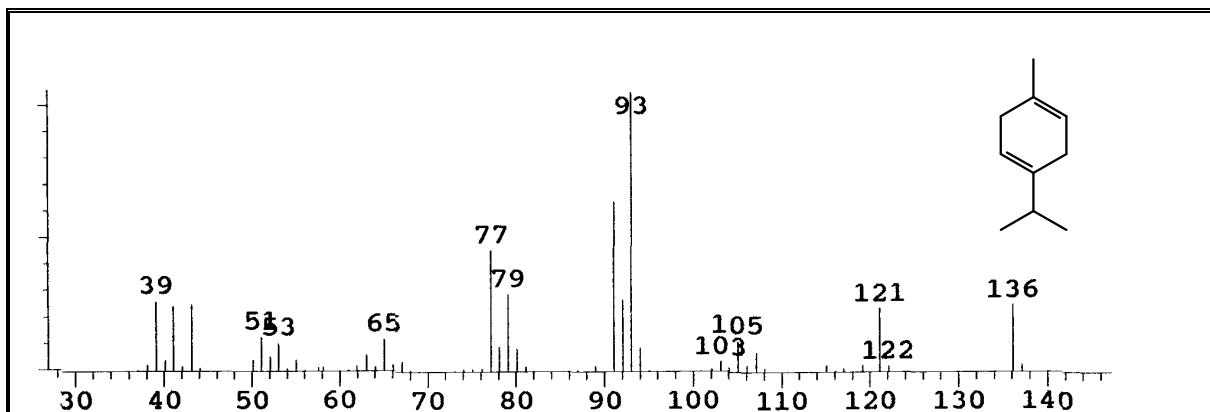


Figura 40. Espectro de massa do γ -terpineno (13).

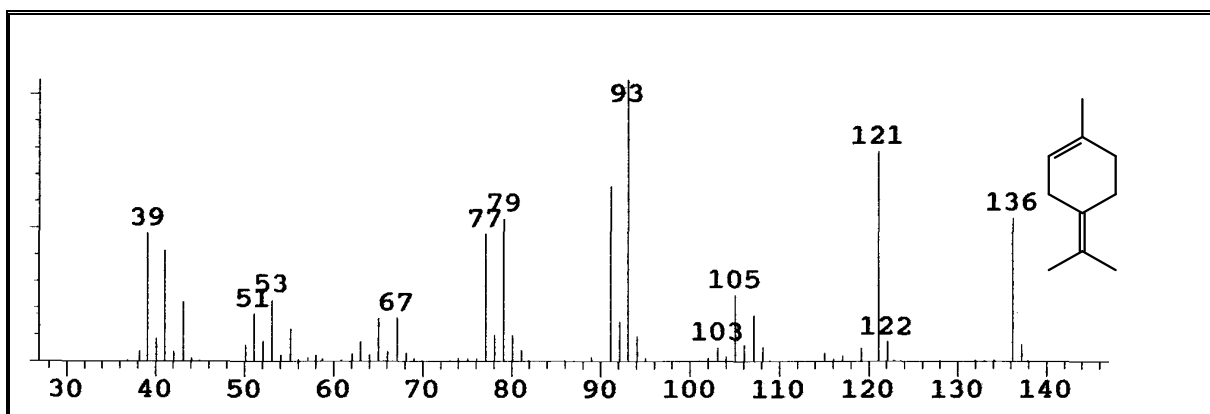


Figura 41. Espectro de massa do α -terpinoleno (14).

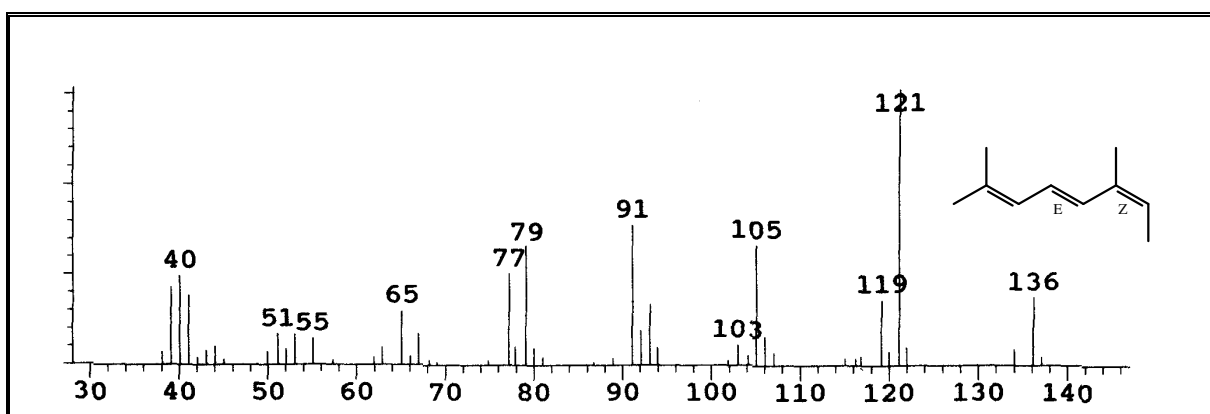


Figura 42. Espectro de massa do *allo*-ocimeno (15).

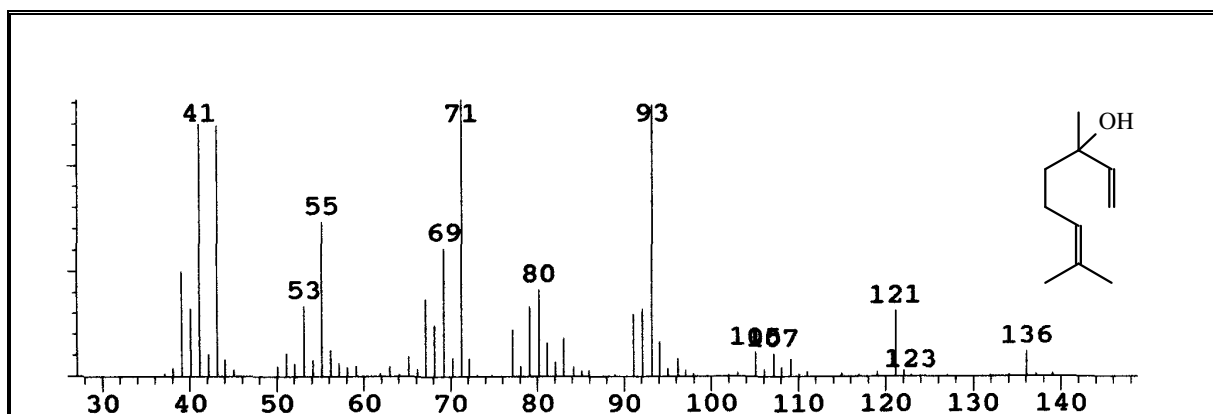


Figura 43. Espectro de massa do lilanol (16).

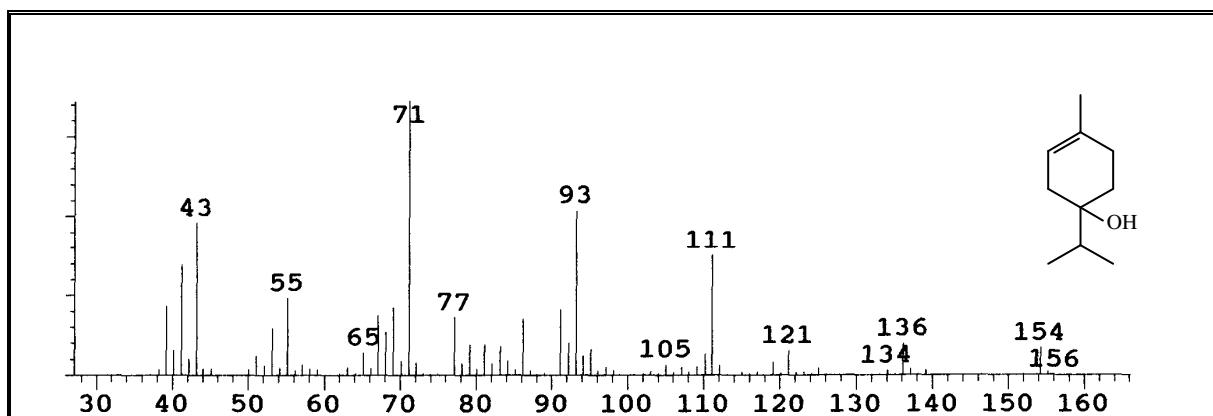


Figura 44. Espectro de massa do 4-terpinen-1-ol (17).

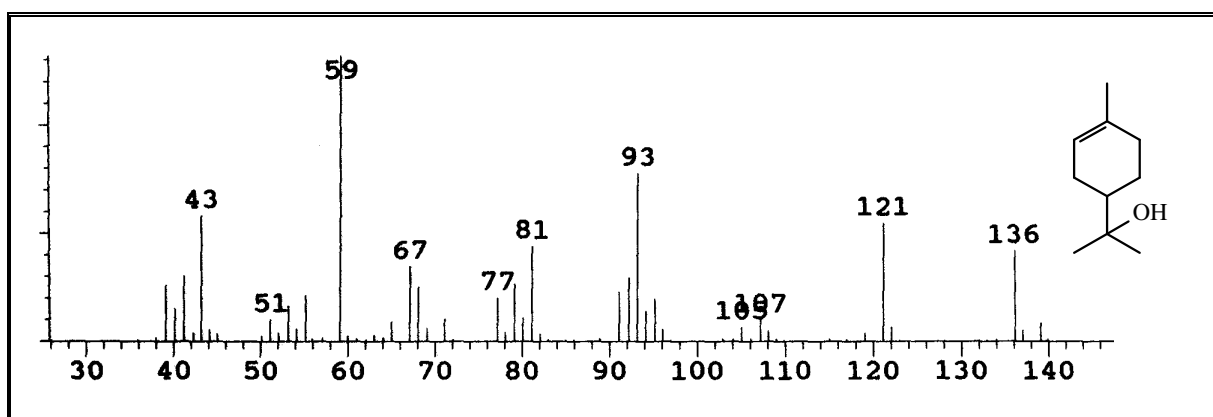


Figura 45. Espectro de massa do α -terpineol (18).

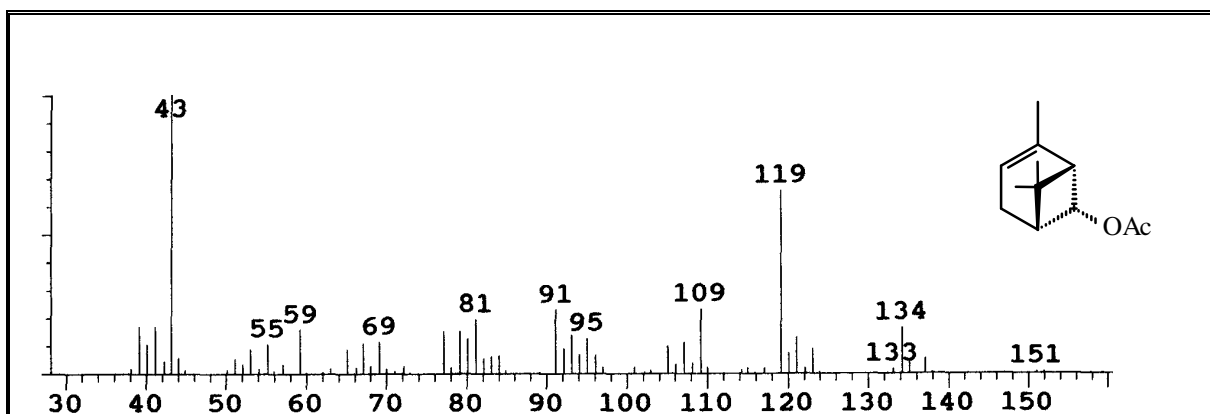


Figura 46. Espectro de massa do acetato de *cis*-crisantenila (19).

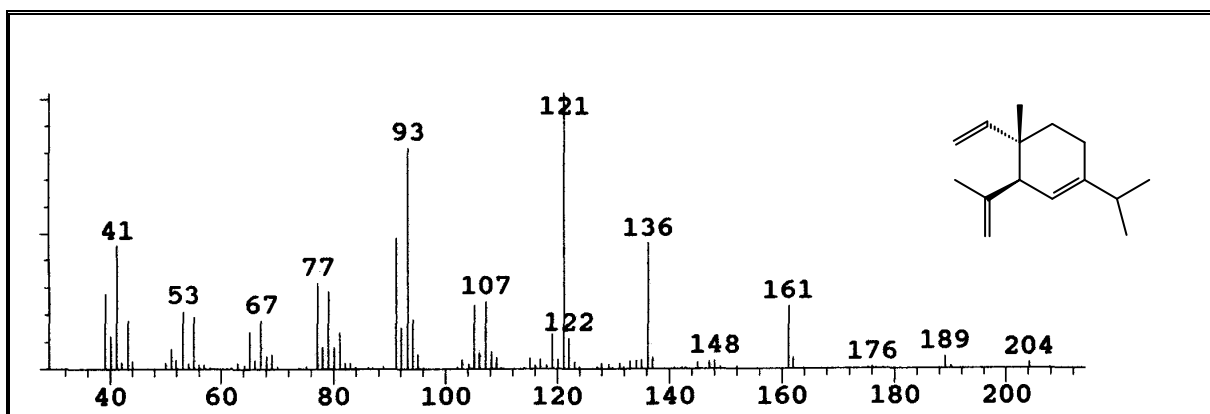


Figura 47. Espectro de massa do δ -elemeno (20).

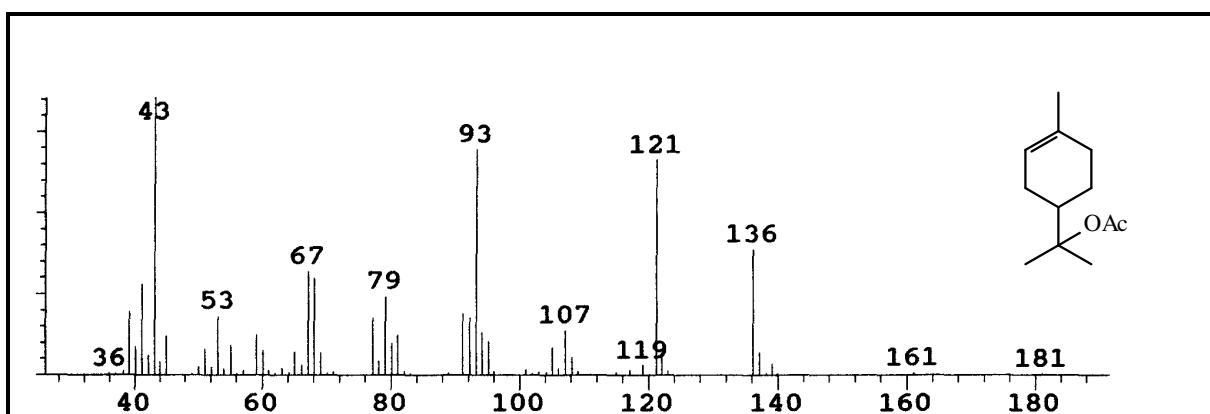


Figura 48. Espectro de massa do acetato α -terpinila (21).

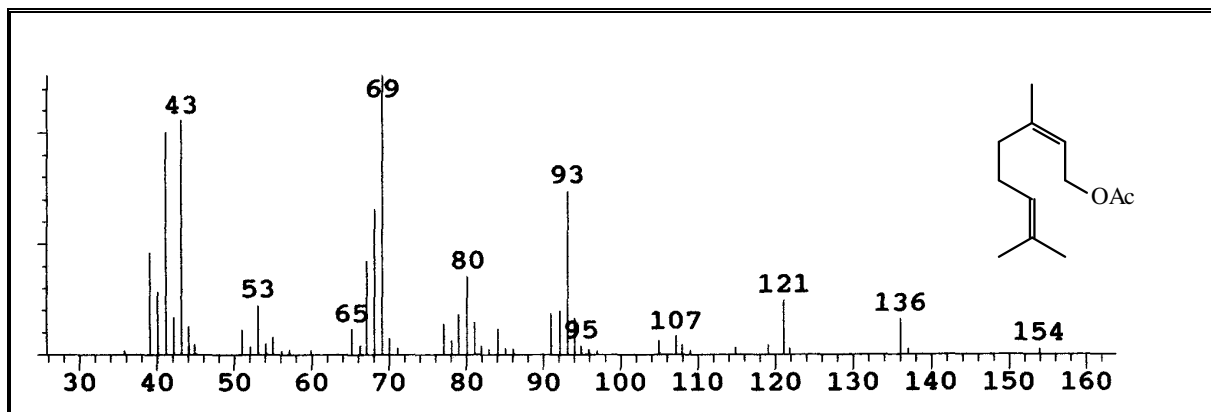


Figura 49. Espectro de massa do acetato de nerila (22).

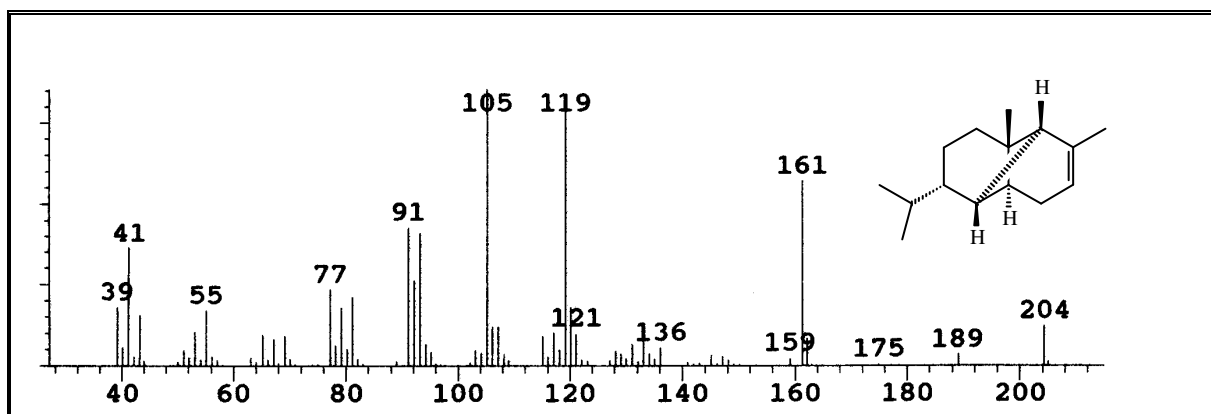


Figura 50. Espectro de massa do α -copaeno (23).

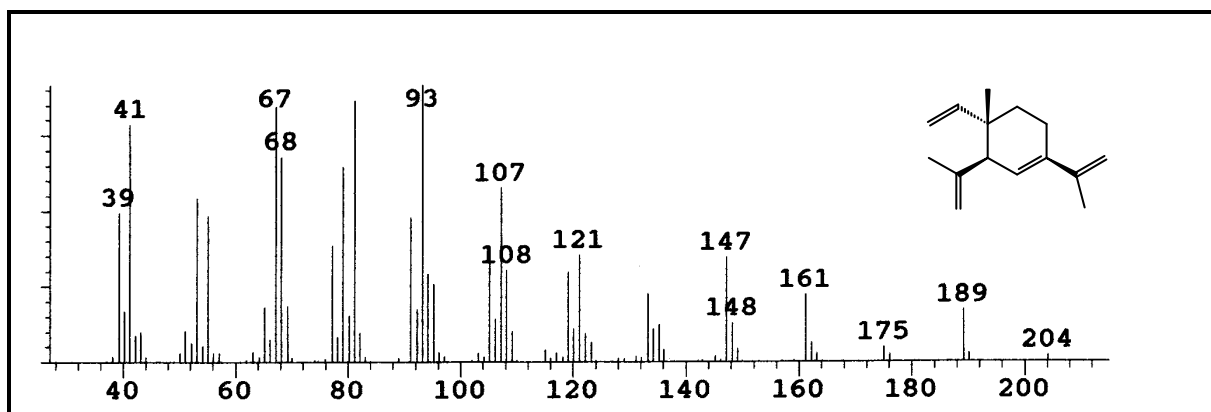


Figura 51. Espectro de massa do β -elemeno (24).

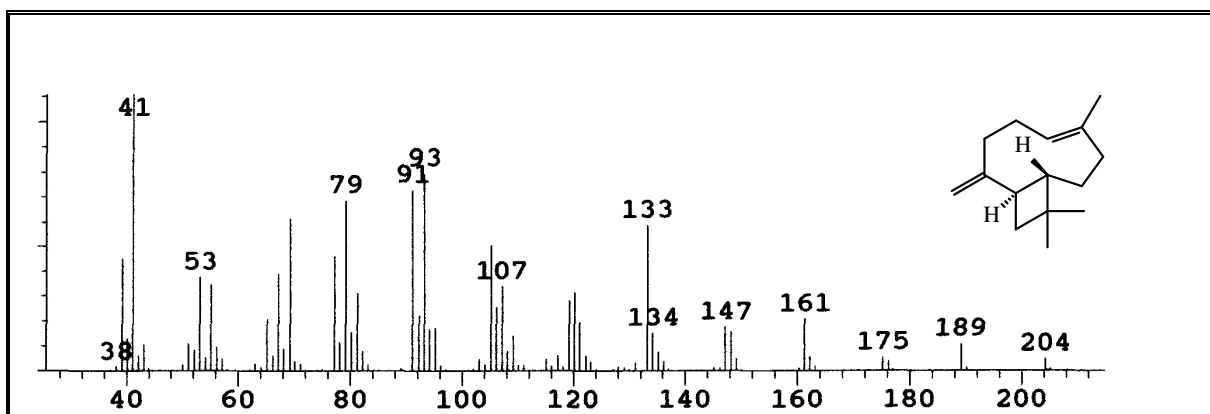


Figura 52. Espectro de massa do β -cariofileno (25).

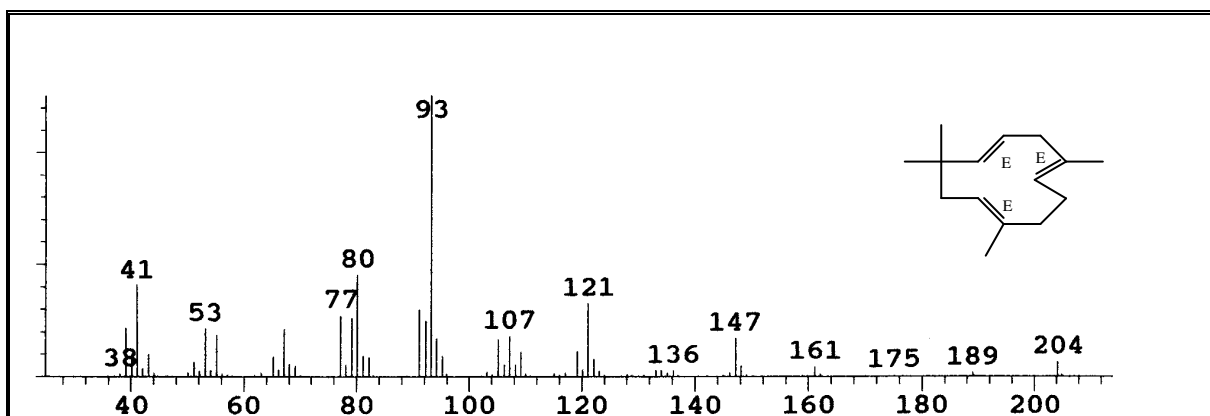


Figura 53. Espectro de massa do α -humuleno (26).

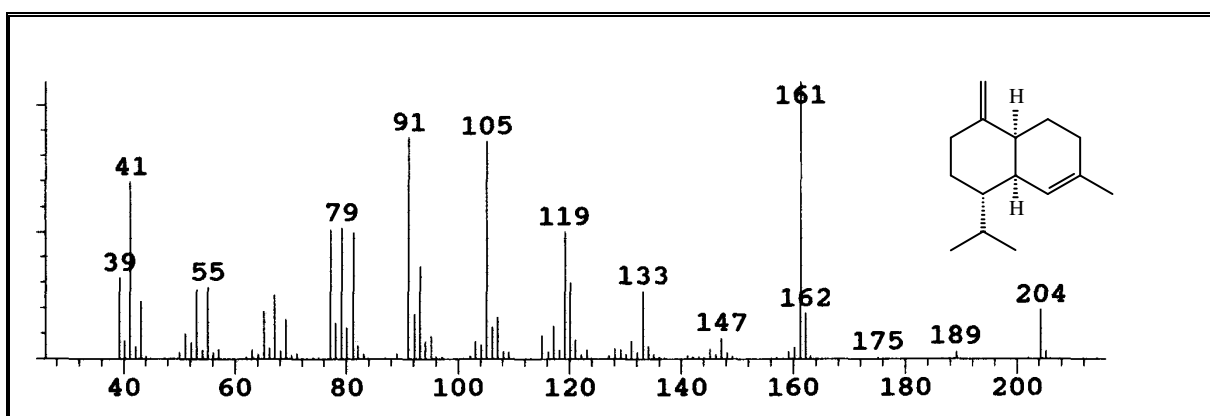


Figura 54. Espectro de massa do γ -muroleno (27).

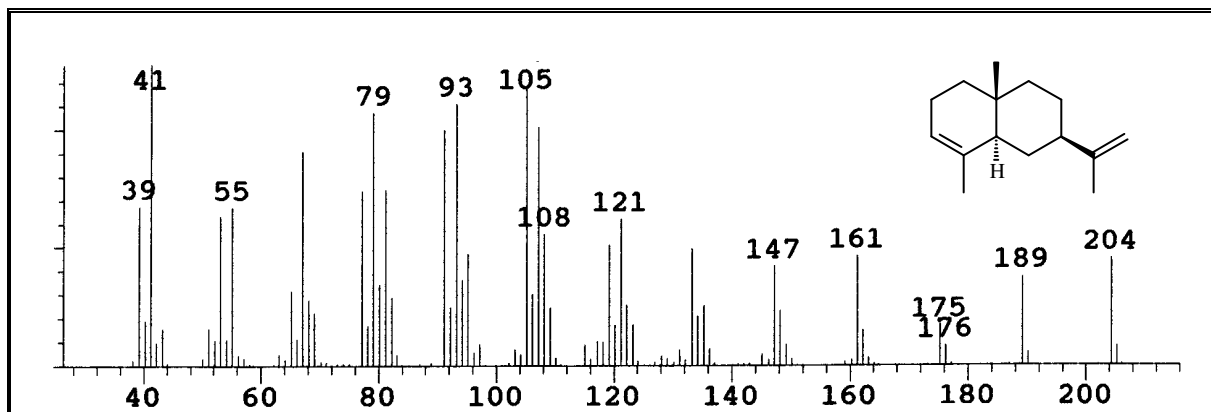
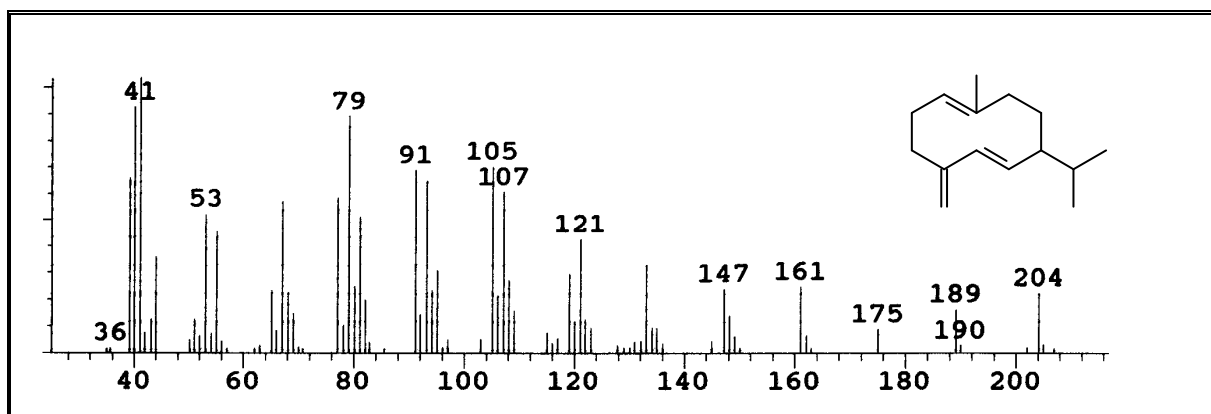
Figura 55. Espectro de massa do α -selineno (28).

Figura 56. Espectro de massa do germacreno D (29).

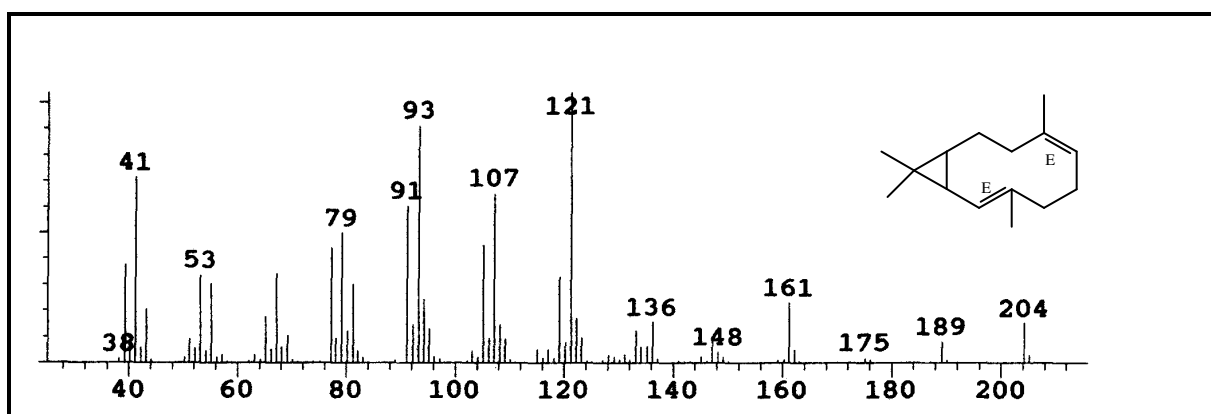


Figura 57. Espectro de massa do biciclogermacreno (30).

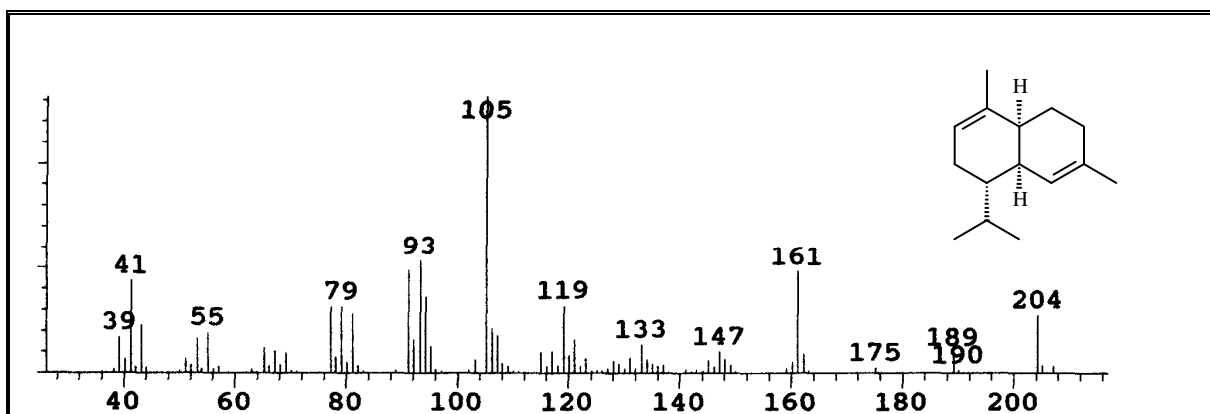


Figura 58. Espectro de massa do α -muuroloeno (31).

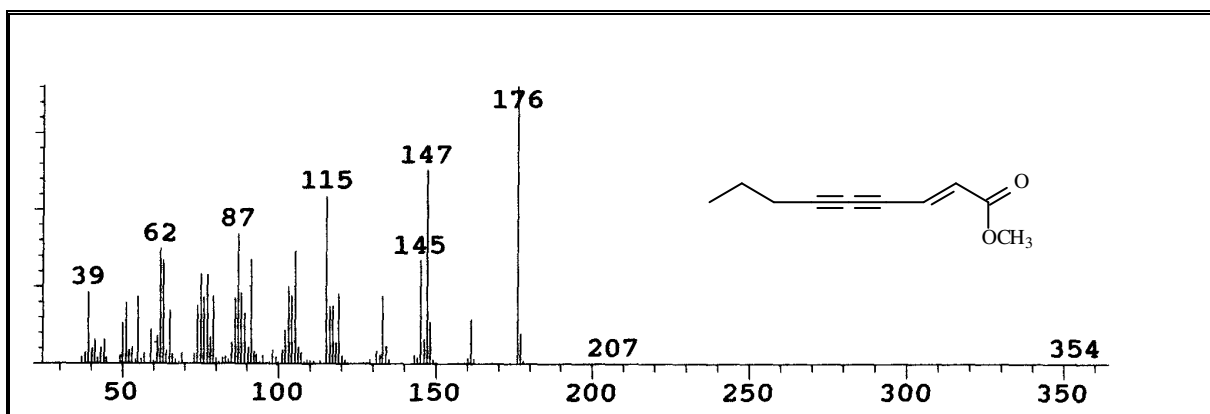


Figura 59. Espectro de massa do éster- (E) -lachnofilum (32).

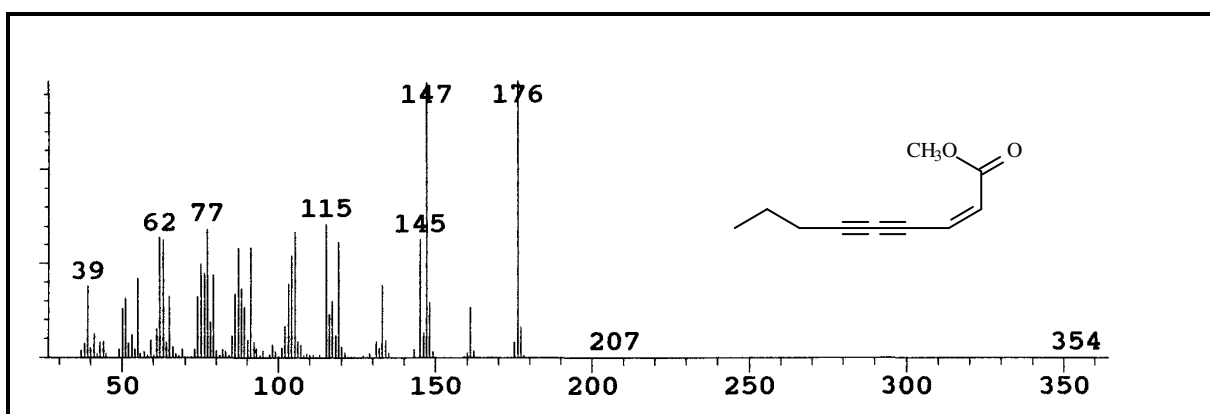


Figura 60. Espectro de massa do éster- (Z) -lachnofilum (33).

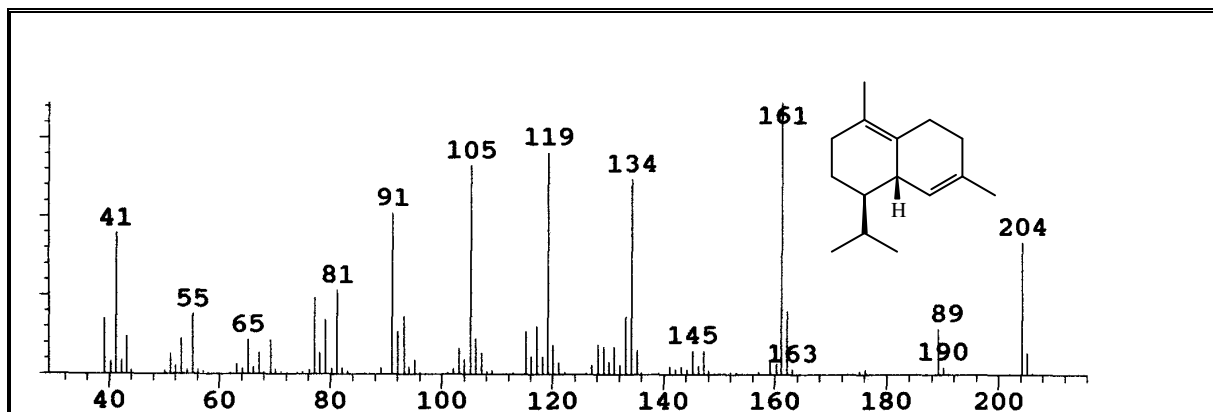


Figura 61. Espectro de massa do δ -cadineno (34).

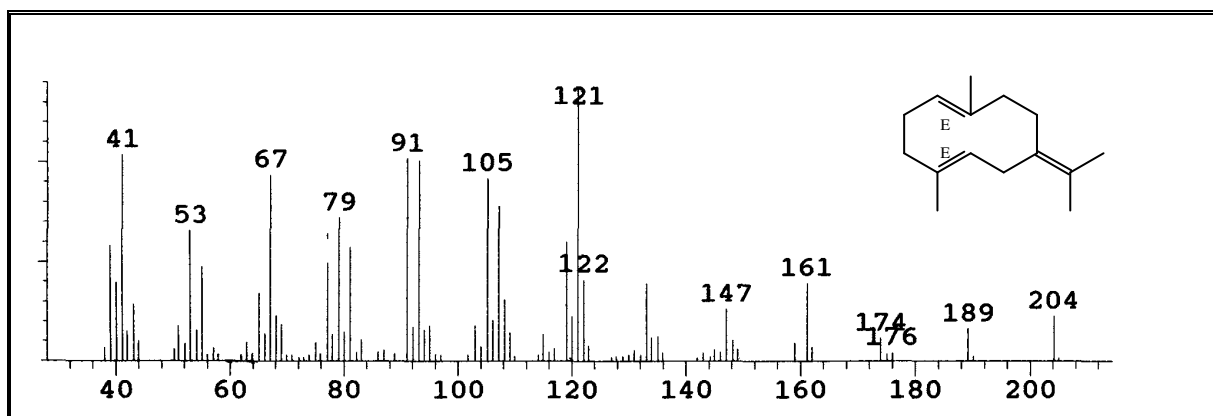


Figura 62. Espectro de massa do germacreno B (35).

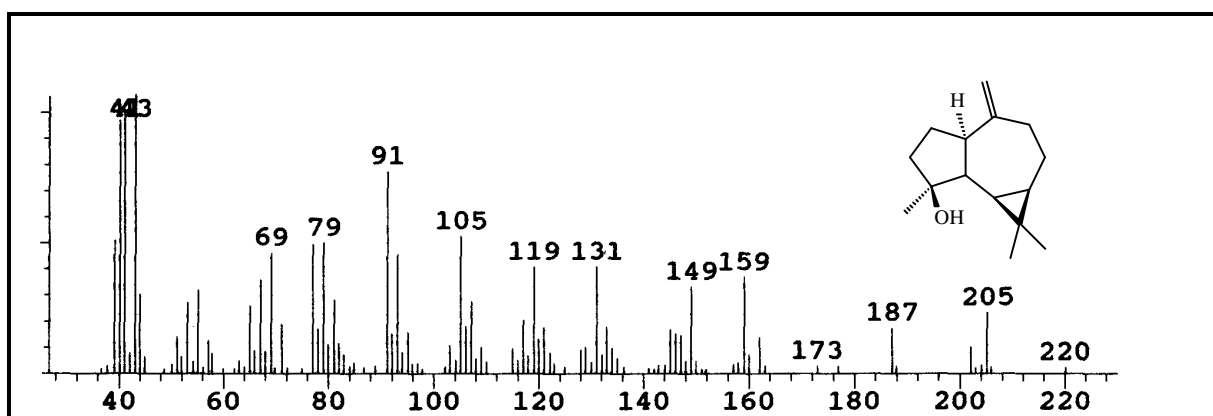


Figura 63. Espectro de massa do spatulenol (36).

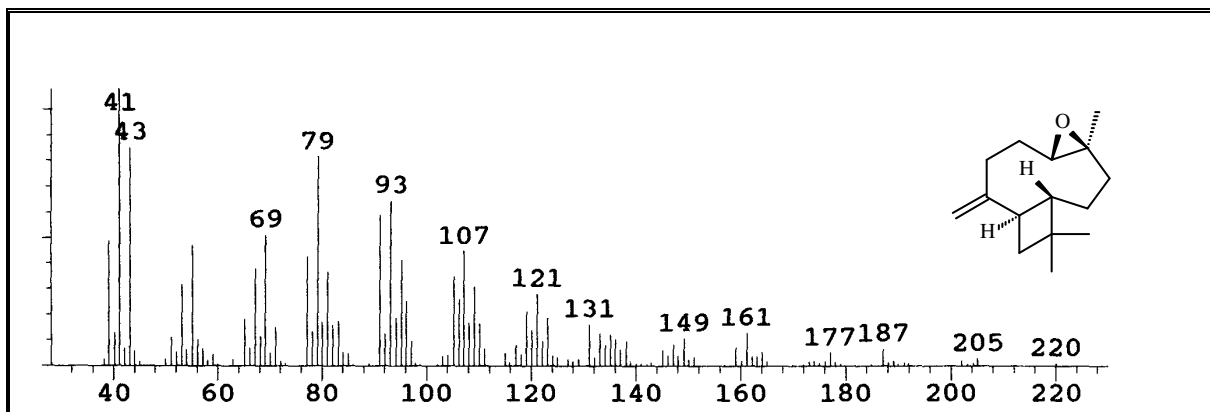


Figura 64. Espectro de massa do óxido de cariofileno (37).

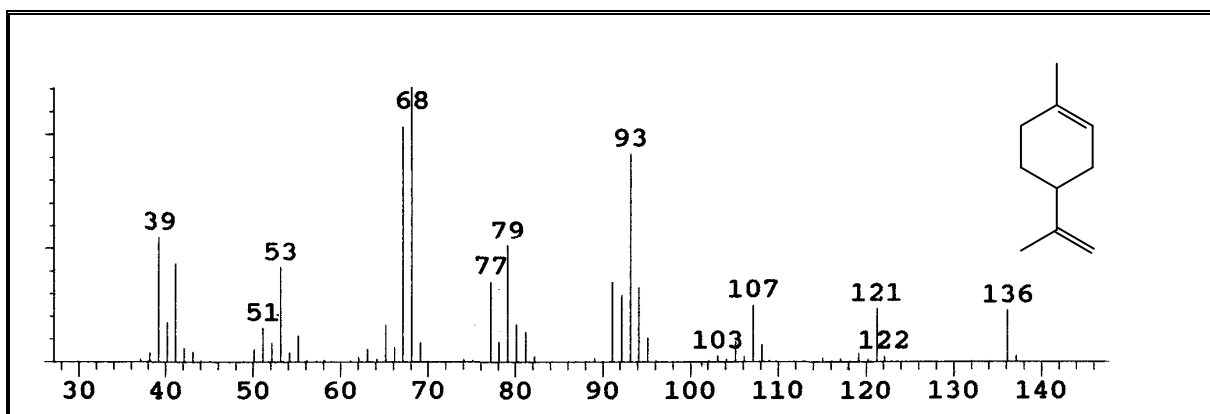


Figura 65. Espectro de massa do limoneno (38).

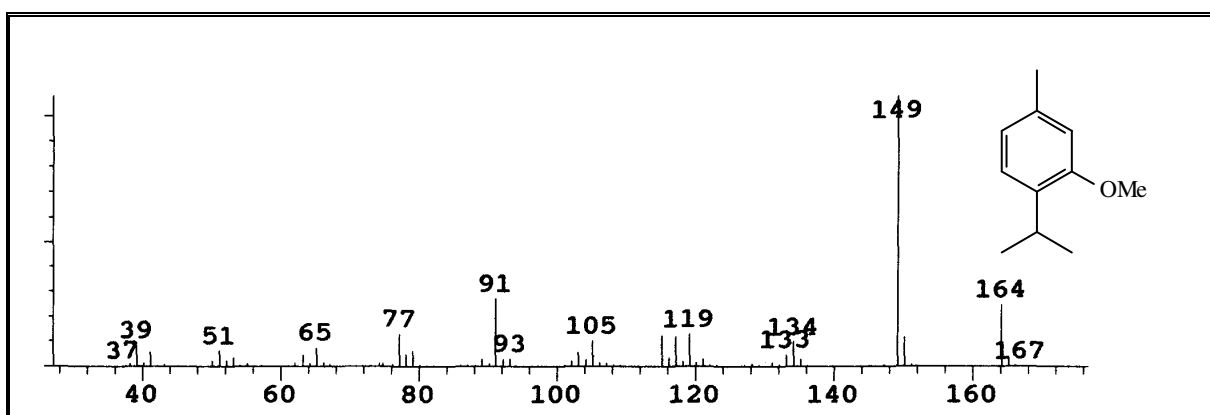


Figura 66. Espectro de massa do metil timol (39).

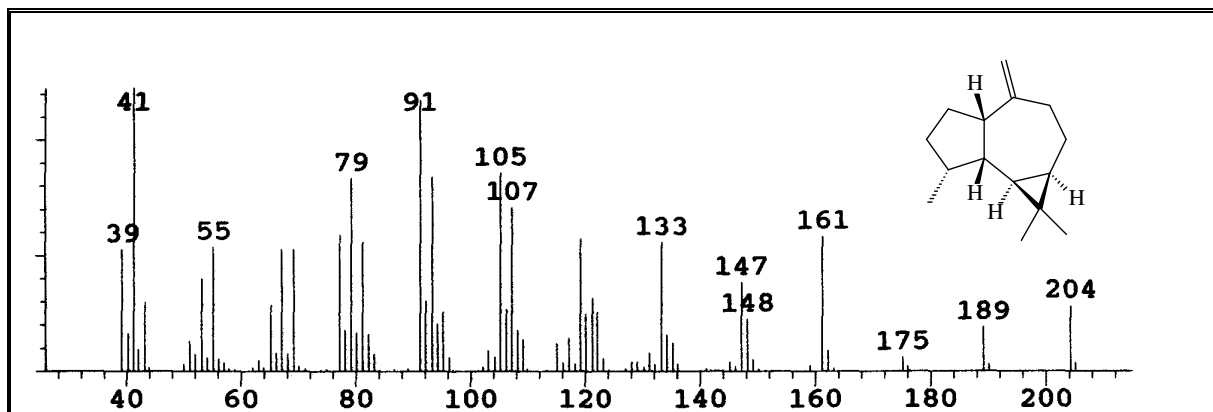


Figura 67. Espectro de massa do *allo-aromadendreno* (40).

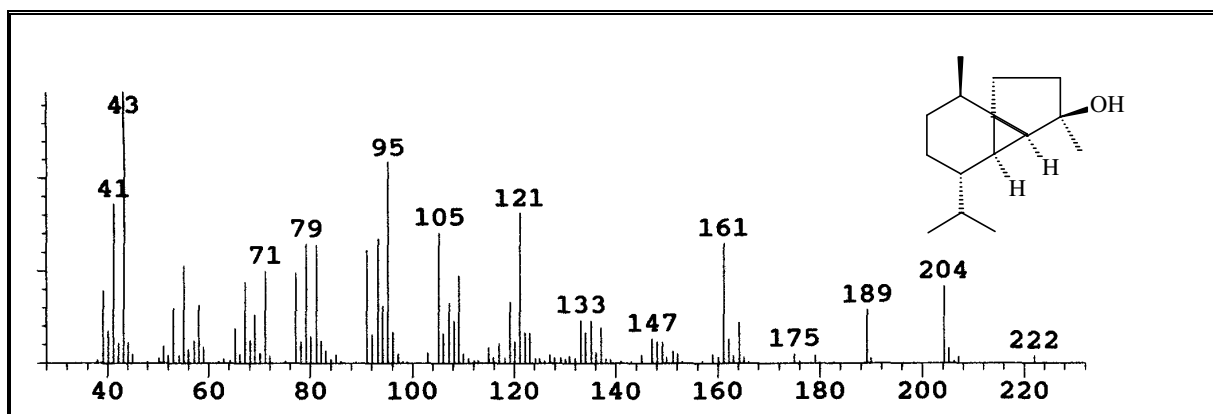


Figura 68. Espectro de massa do *epi-cubebol* (41).

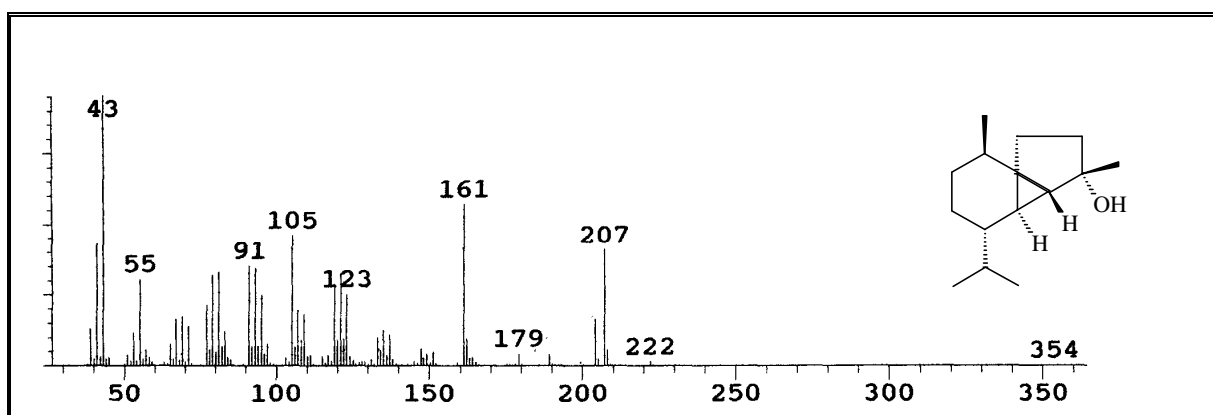


Figura 69. Espectro de massa do *cubebol* (42).

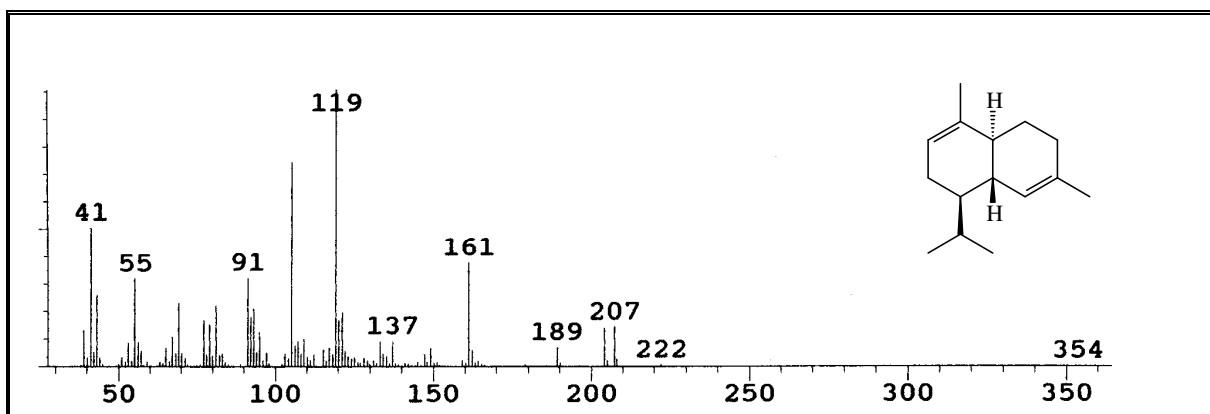


Figura 70. Espectro de massa do α -cadineno (43).

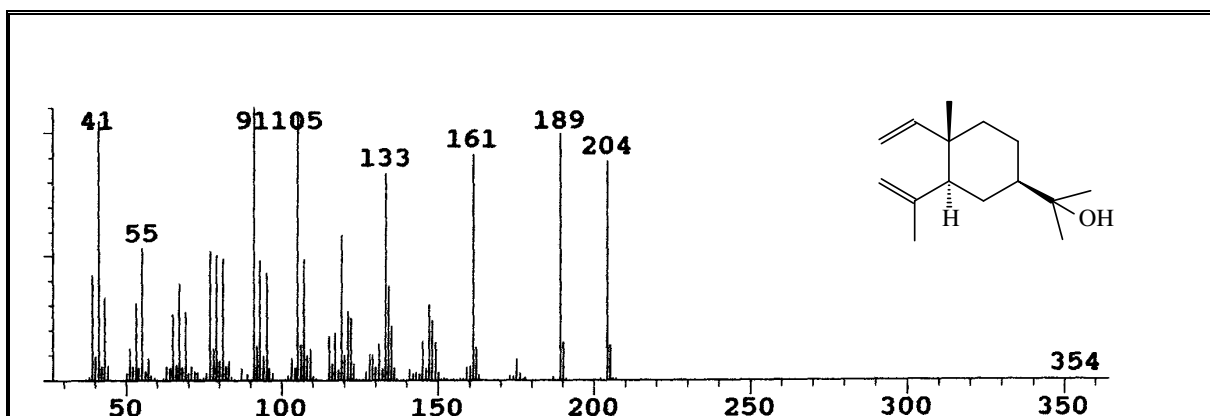


Figura 71. Espectro de massa do elemol (44).

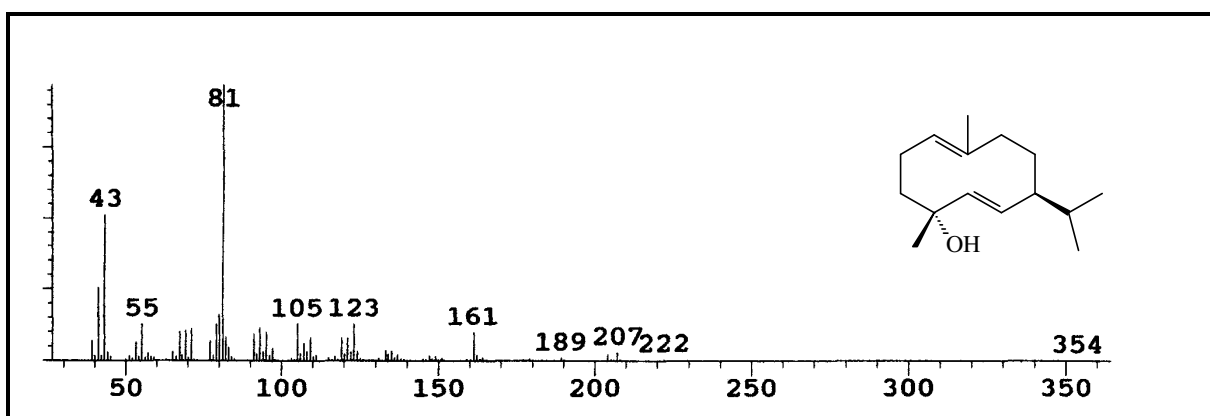


Figura 72. Espectro de massa do germacrene-D-4-ol (45).

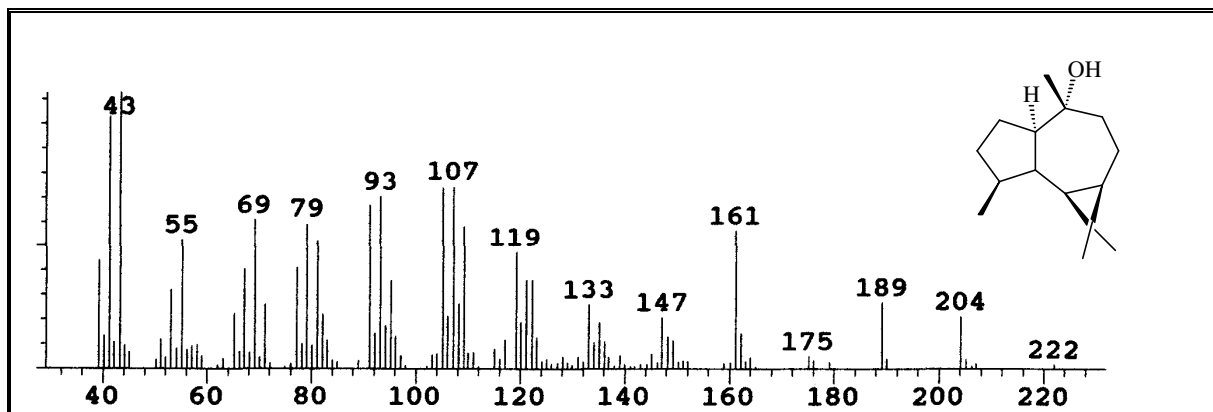


Figura 73. Espectro de massa do globulol (46).

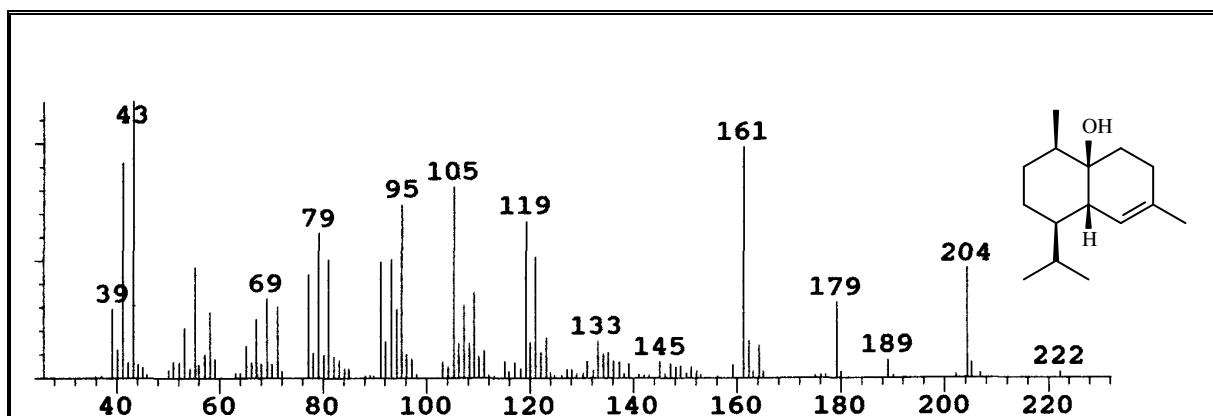


Figura 74. Espectro de massa do 1,10-di-epi-cubenol (47).

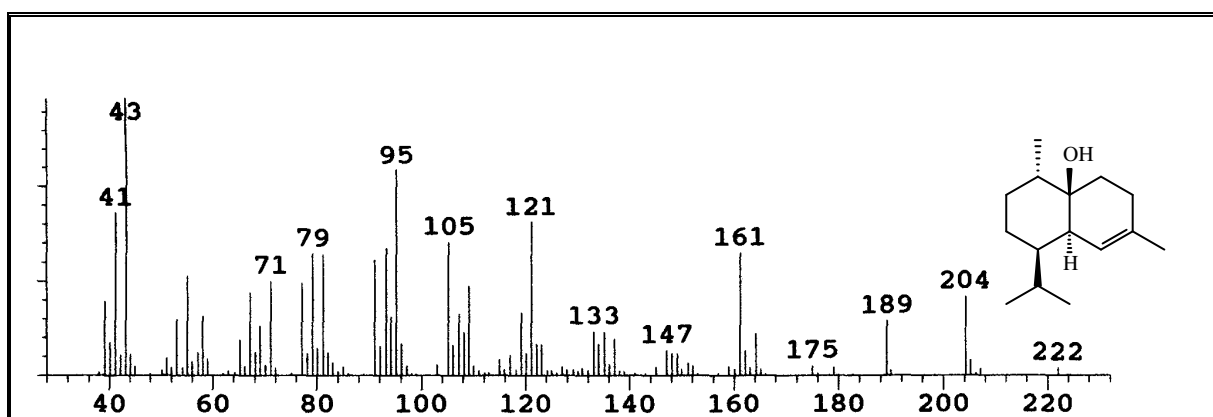


Figura 75. Espectro de massa do 1-epi-cubenol (48).

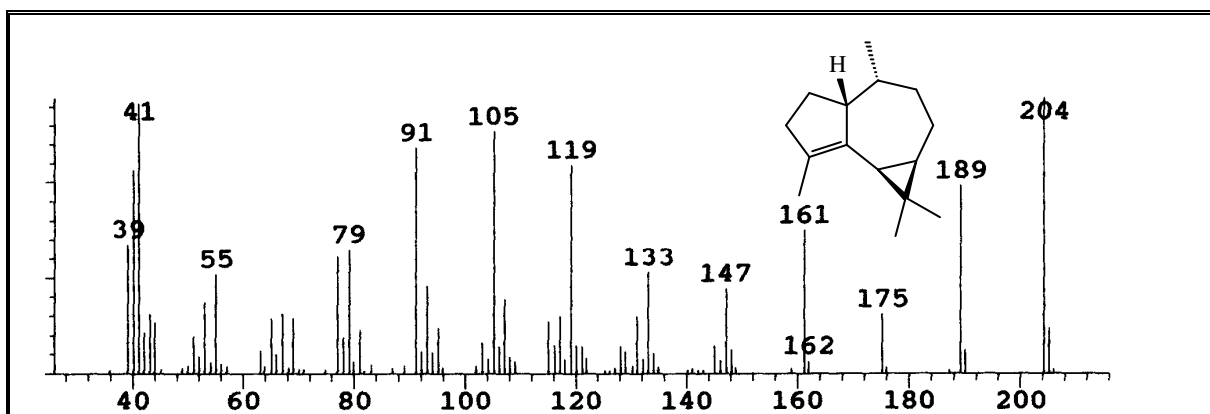


Figura 76. Espectro de massa do α -gurjuneno (49).

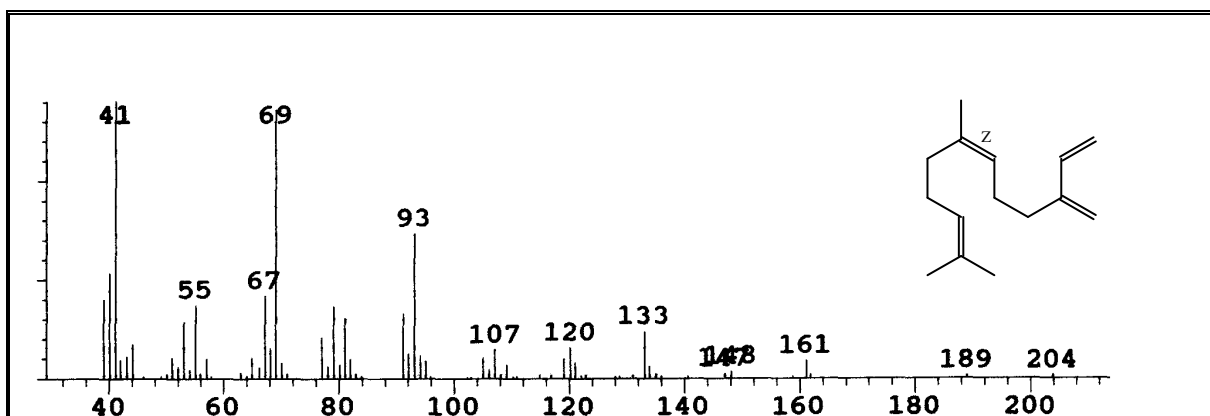


Figura 77. Espectro de massa do β -farneseno (50).

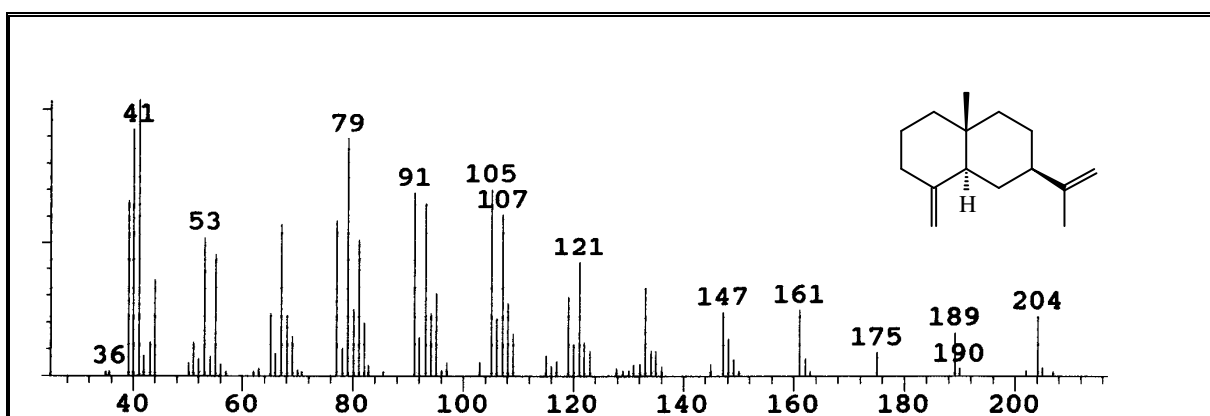


Figura 78. Espectro de massa do β -selineno (51).

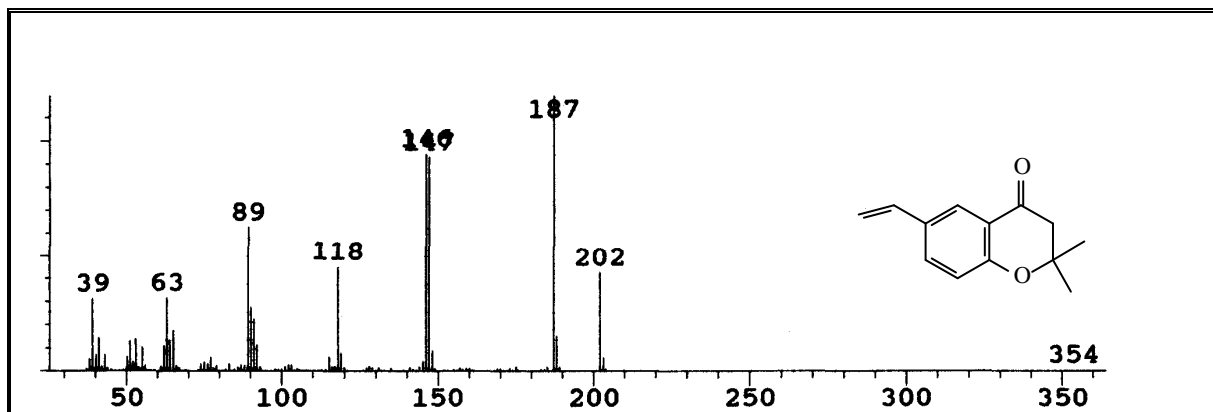


Figura 79. Espectro de massa do 2,2-dimetil-6-vinilcroman-4-ona (52).

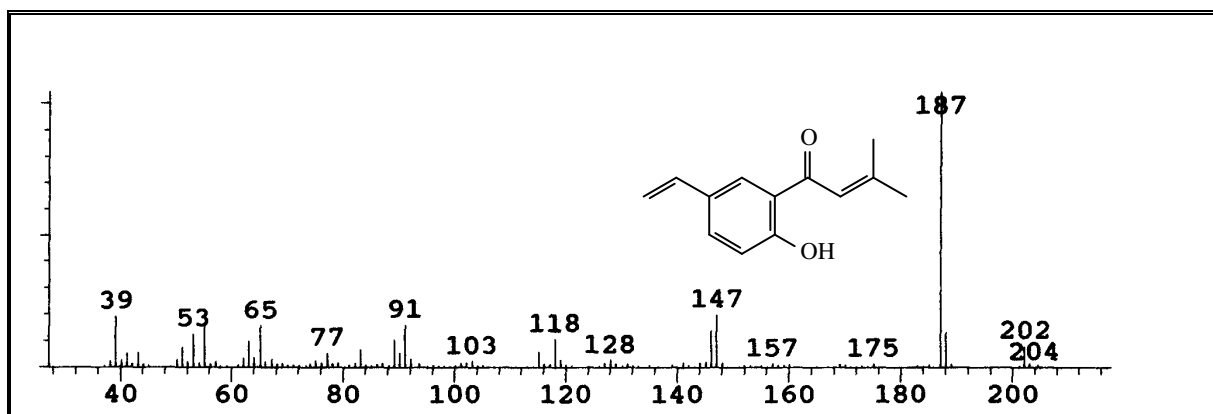


Figura 80. Espectro de massa do 2-senecioid-4-vinilfenol (53).

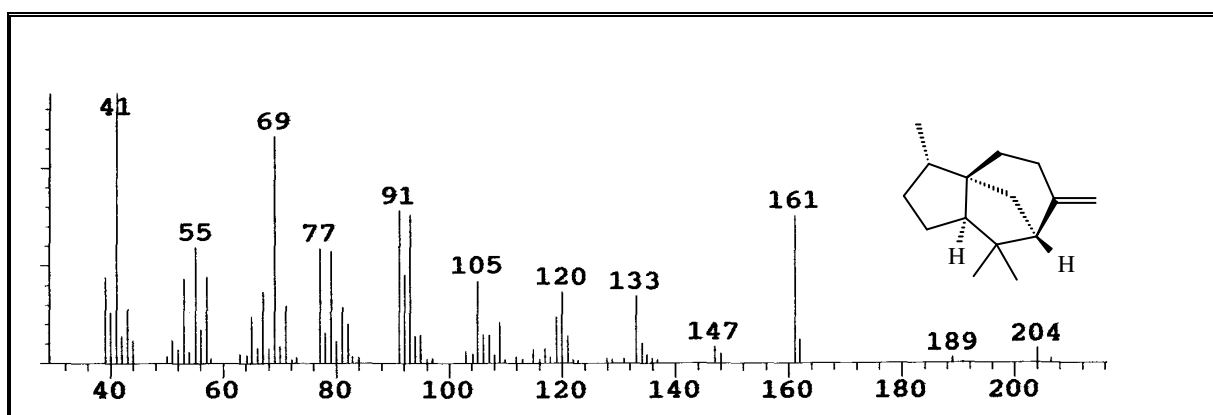


Figura 81. Espectro de massa do β -funebreno (54).

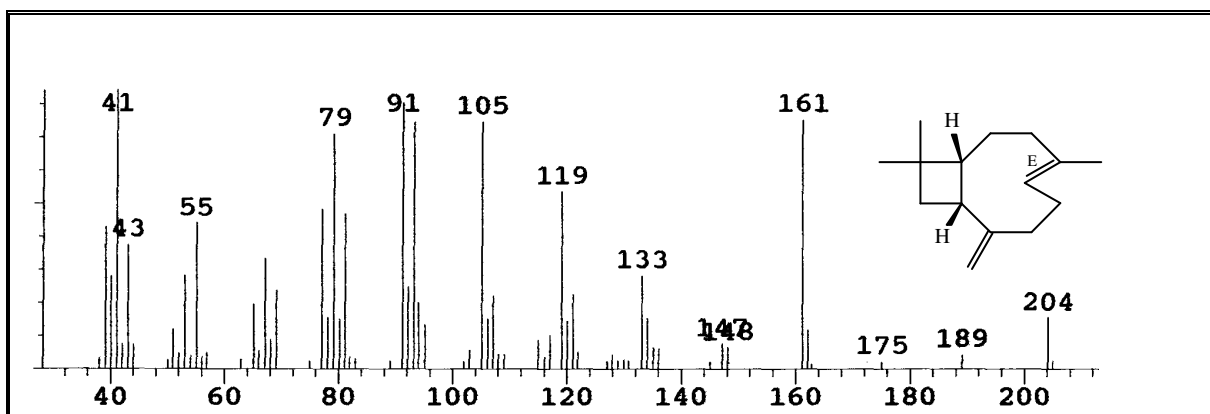


Figura 82. Espectro de massa do 9-*epi*-(*E*)-cariofileno (55).

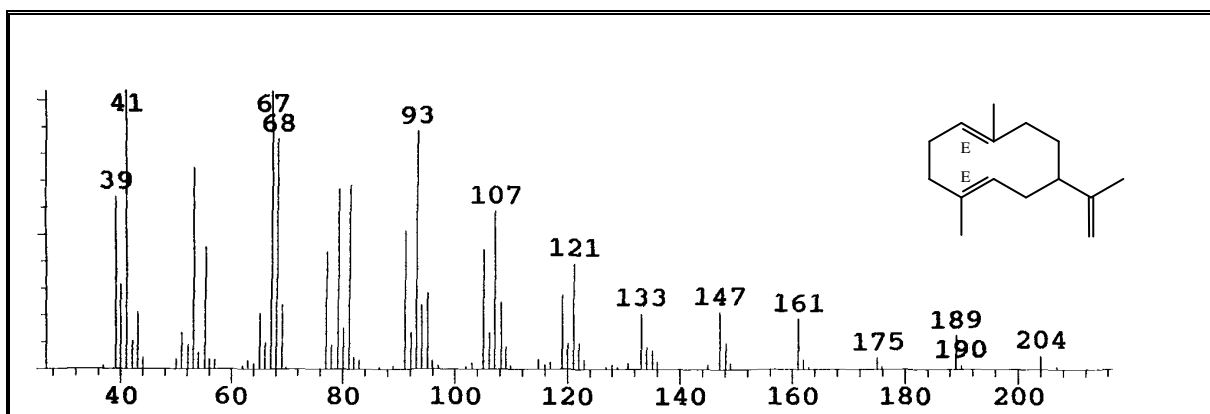


Figura 83. Espectro de massa do germacreno A (56).

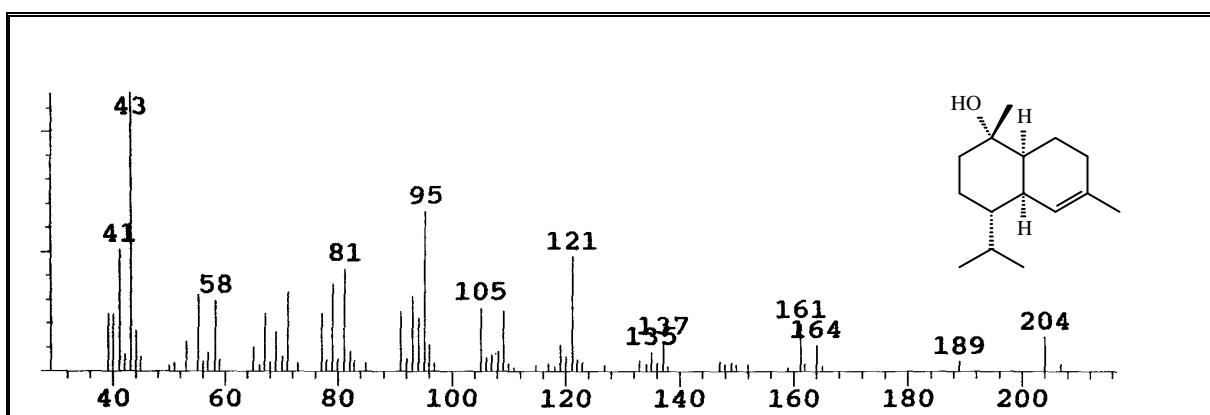
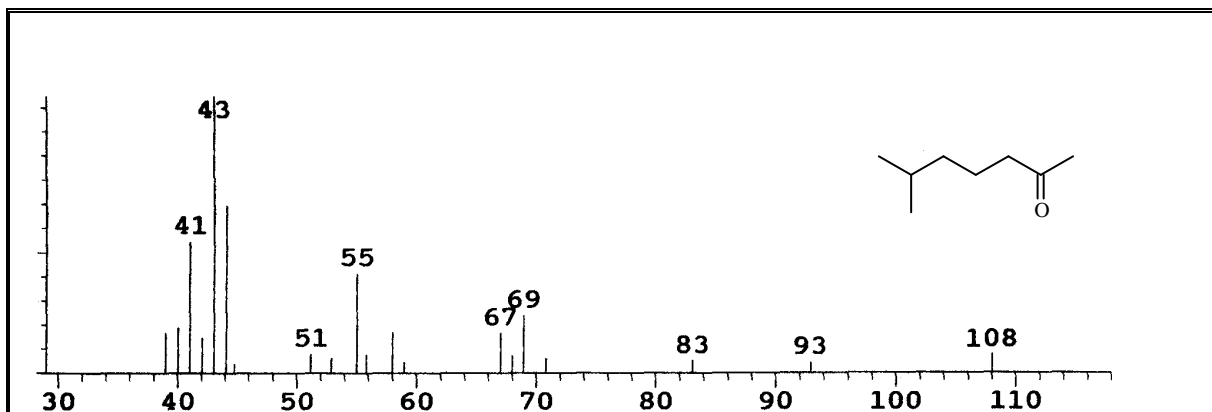
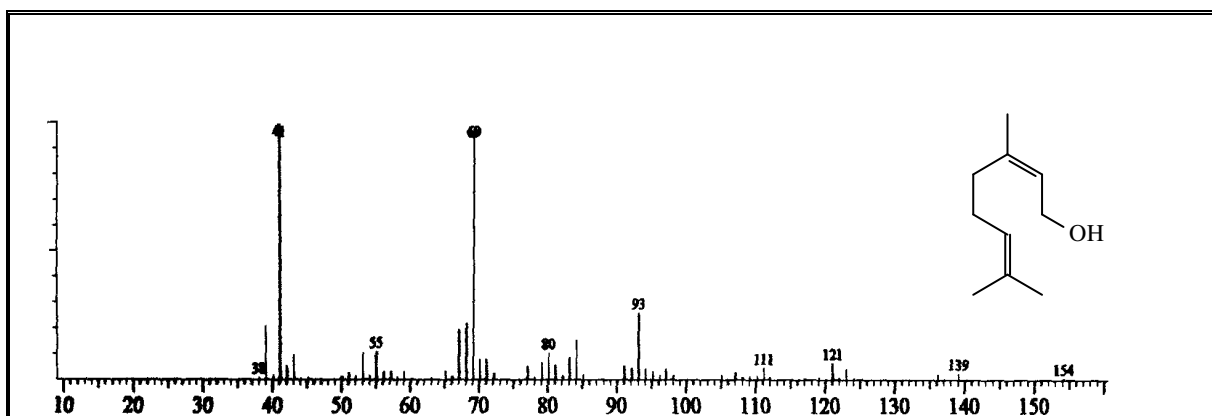
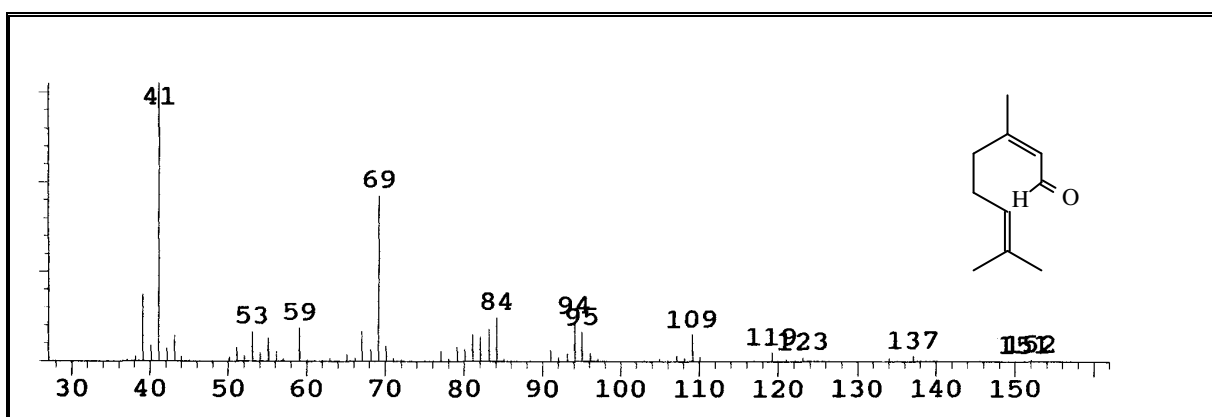


Figura 84. Espectro de massa do *epi*- α -muurolol (57).

**Figura 85.** Espectro de massa do 6-metil-heptan-2-ona (58).**Figura 86.** Espectro de massa do nerol (59).**Figura 87.** Espectro de massa do neral (60).

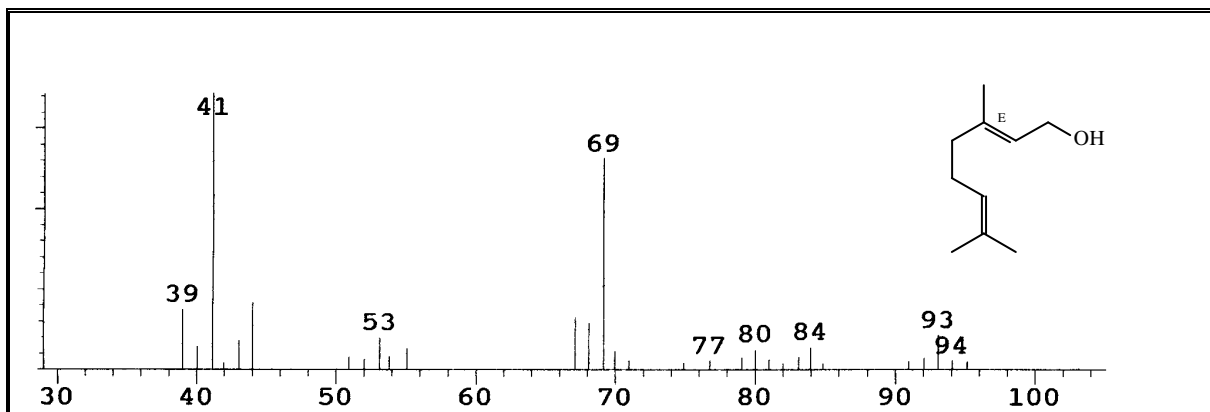


Figura 88. Espectro de massa do geraniol (61).

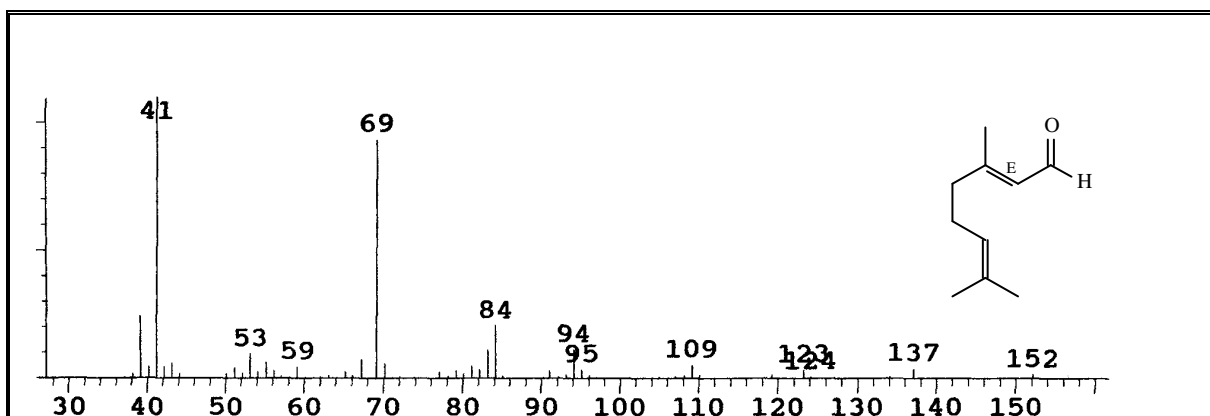


Figura 89. Espectro de massa do geranial (62).

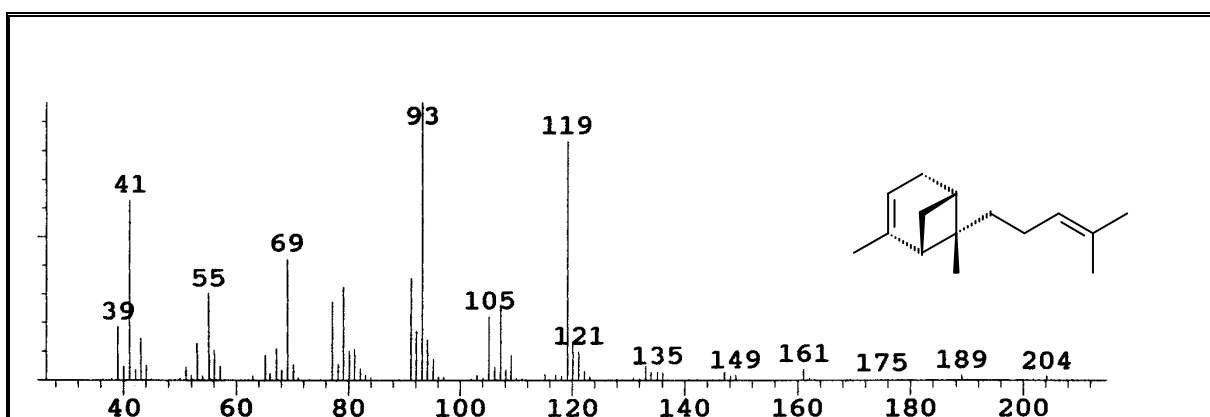


Figura 90. Espectro de massa do *cis*- α -bergamoteno (63).

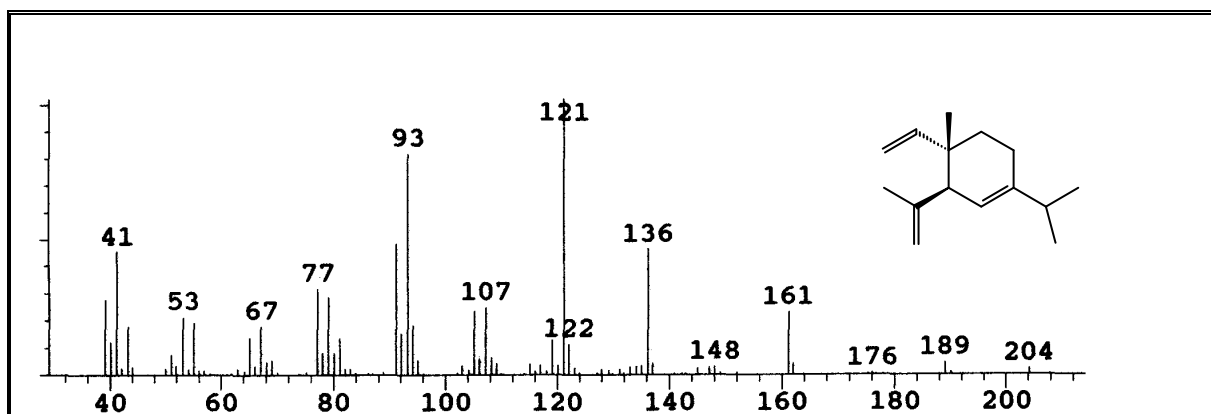
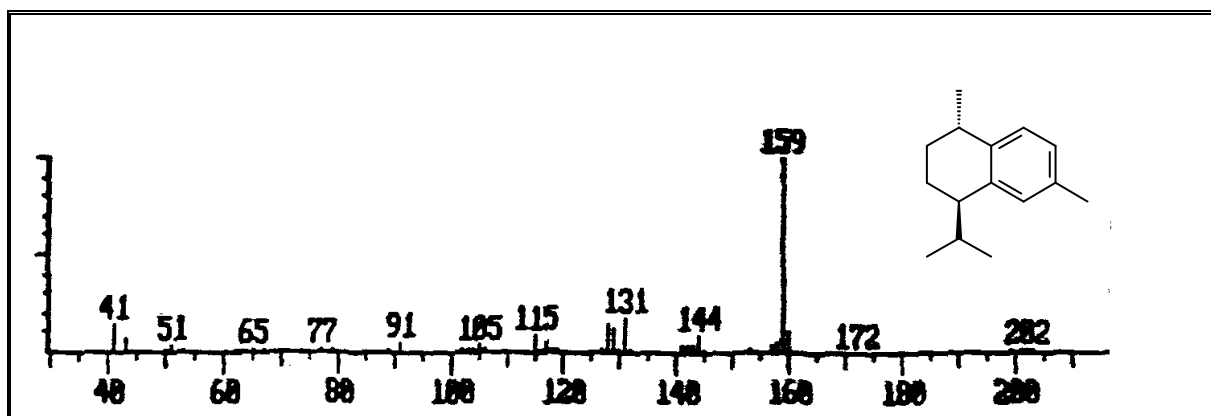
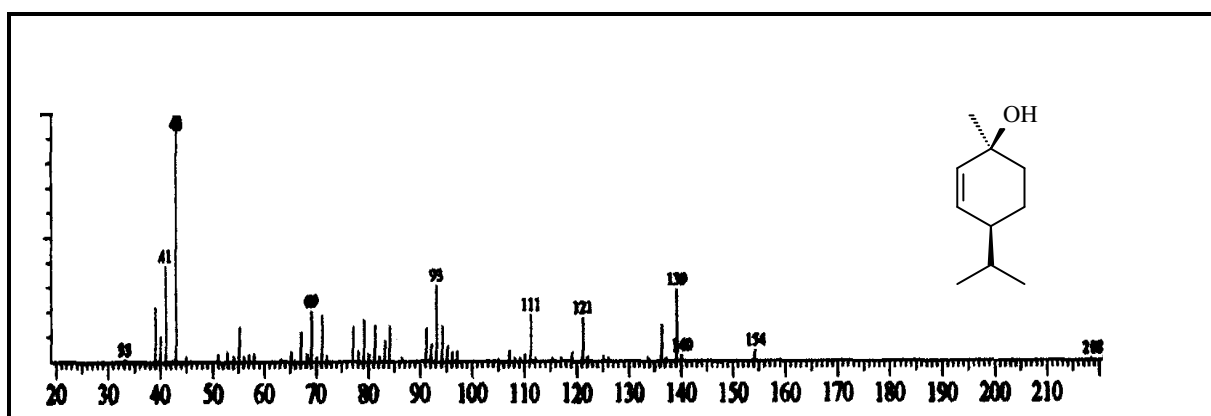
Figura 91. Espectro de massa do δ -elemeno (64).

Figura 92. Espectro de massa do calameneno (65).

Figura 93. Espectro de massa do *p*-ment-2-en-1-ol (66).

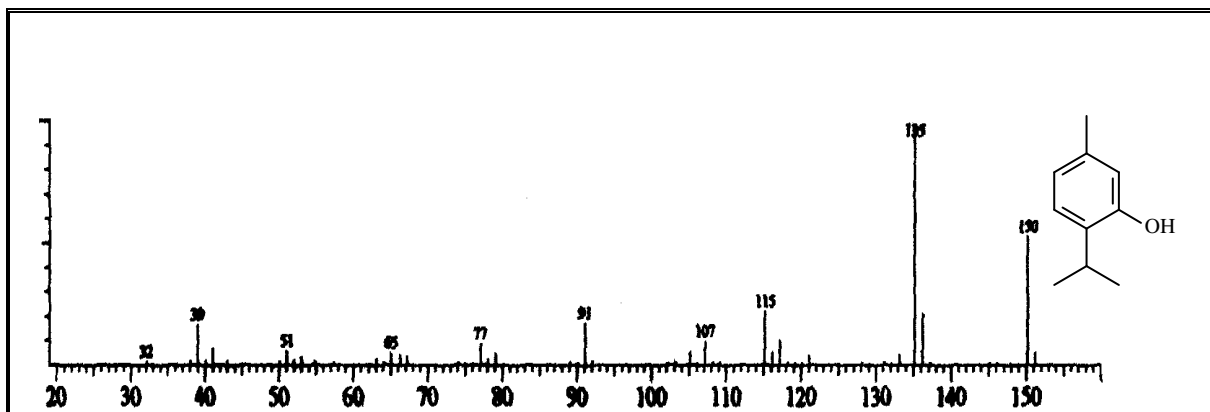


Figura 94. Espectro de massa do timol (67).

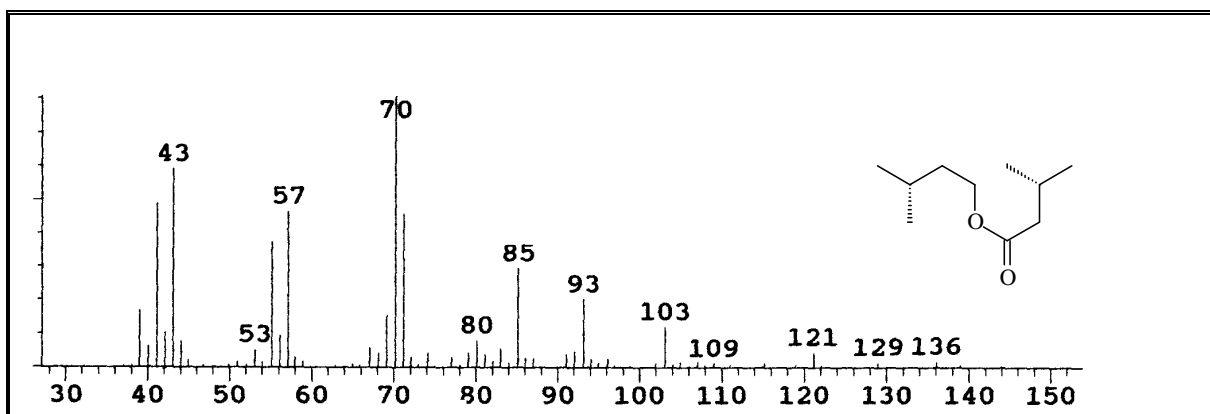


Figura 95. Espectro de massa do isovalerato de isoamila (68).

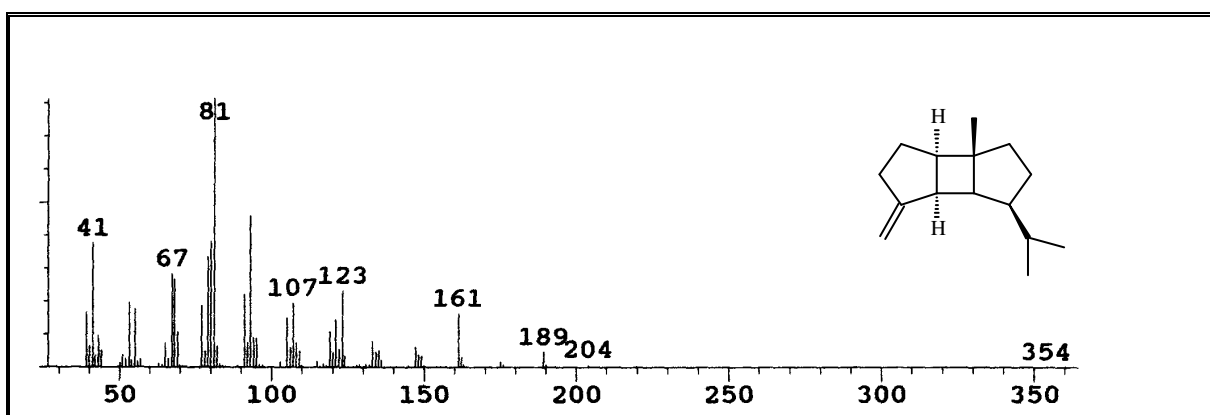


Figura 96. Espectro de massa do β -bourboneno (69).

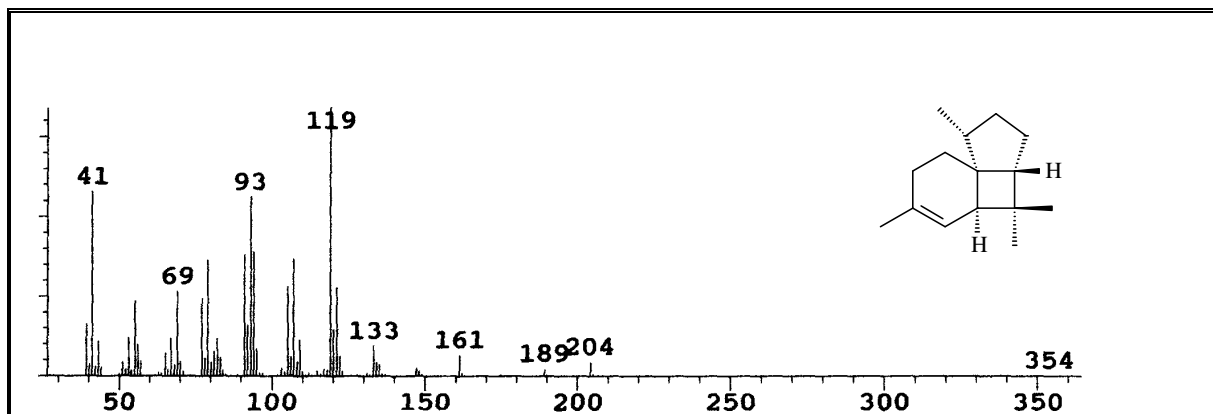


Figura 97. Espectro de massa do isoitaliceno (70).

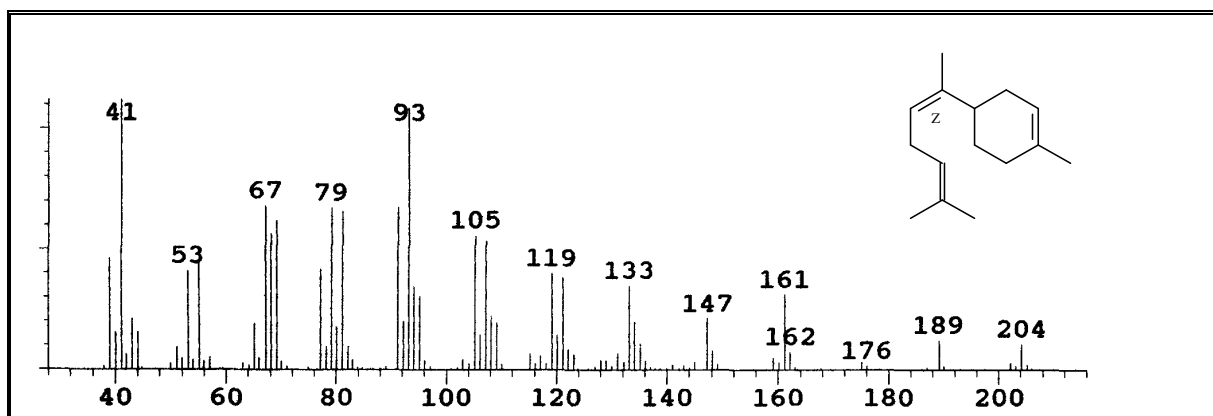


Figura 98. Espectro de massa do (Z)- α -bisaboleno (71).

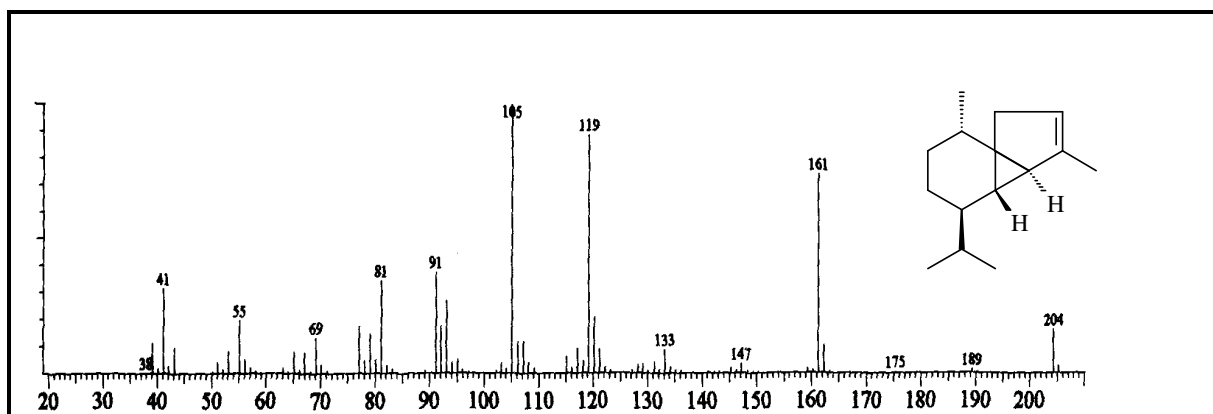


Figura 99. Espectro de massa do α -cubebeno (72).

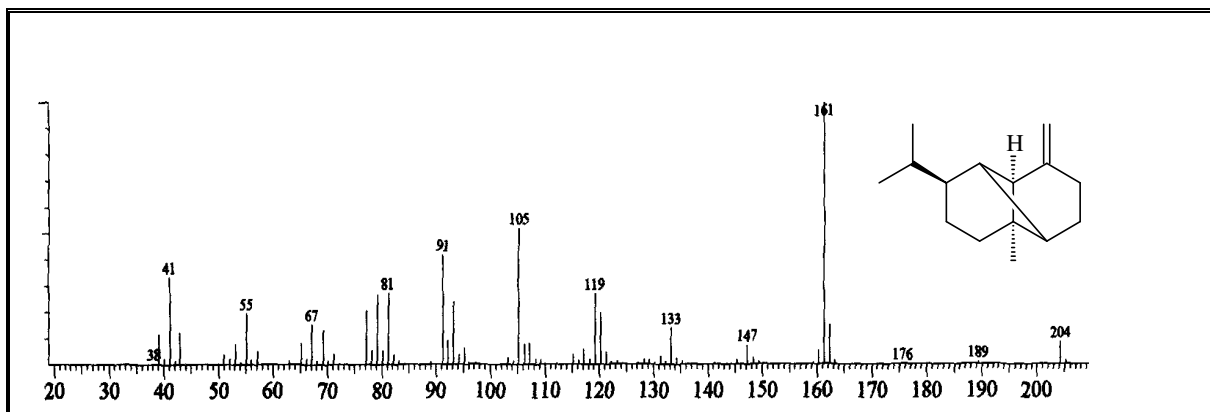


Figura 100. Espectro de massa do β -copaeno (73).

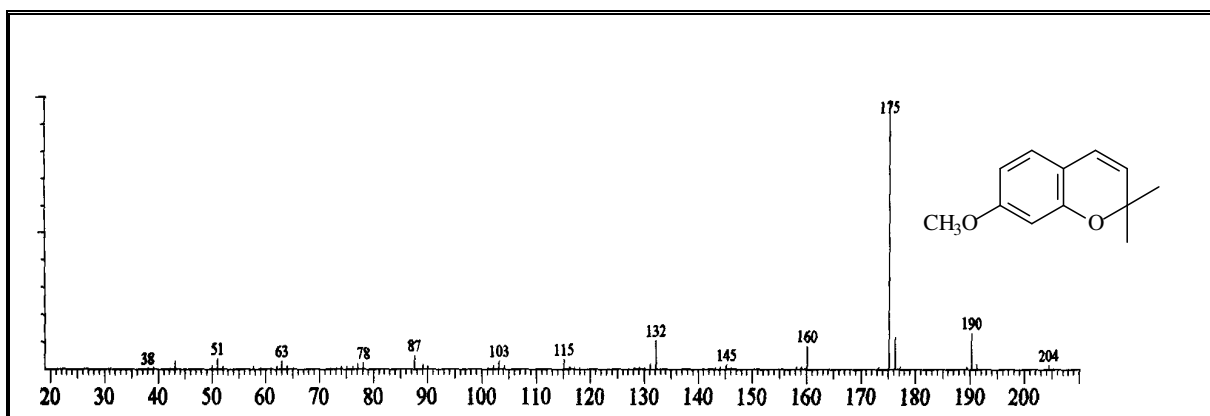


Figura 101. Espectro de massa do 6-dimetoxi-ageratocromeno (74).

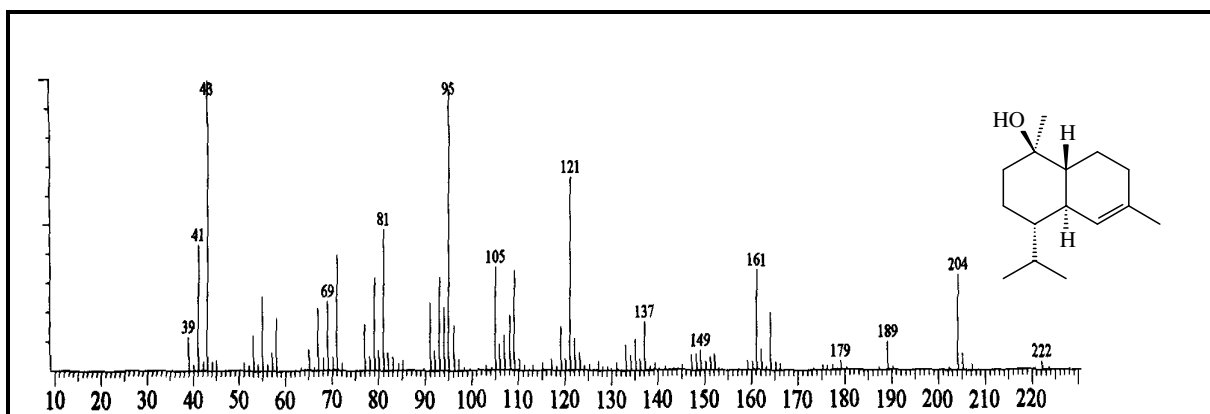


Figura 102. Espectro de massa do α -cadinol (75).

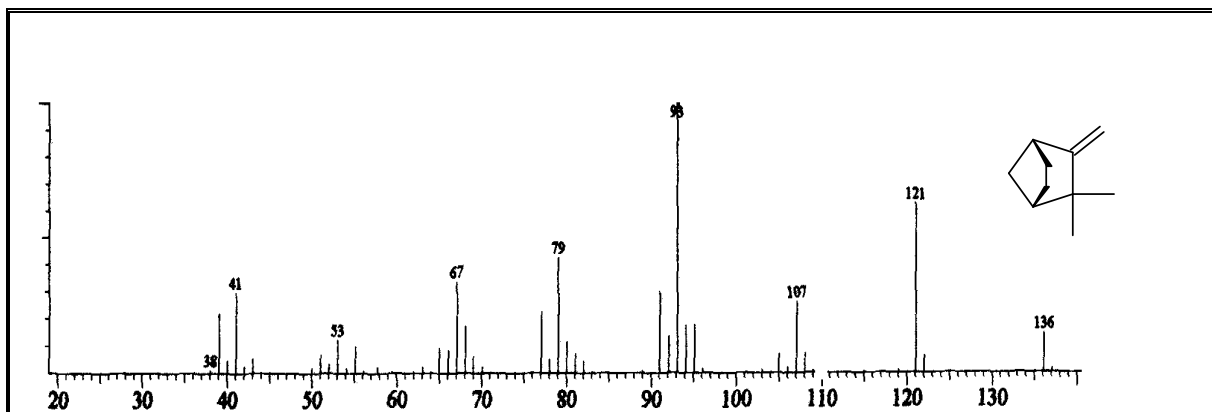


Figura 103. Espectro de massa do canfeno (76).

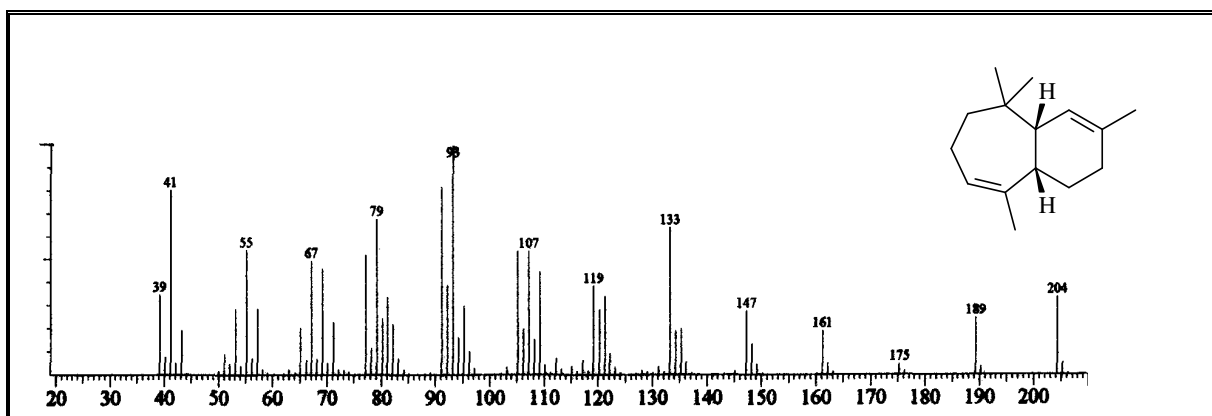


Figura 104. Espectro de massa do γ -himalacheno (77).

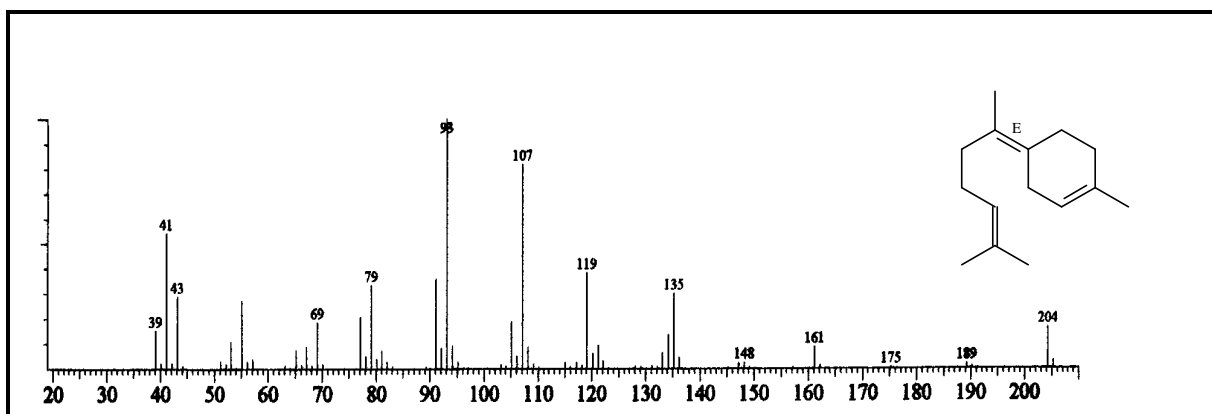


Figura 105. Espectro de massa do (E)- γ -bisaboleno (78).

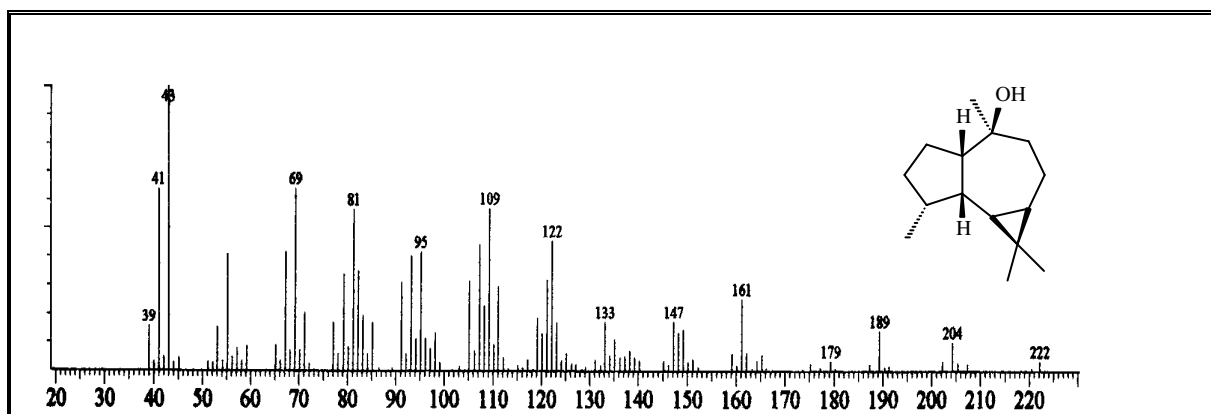


Figura 106. Espectro de massa do viridiflorol (79).

3. ELUCIDAÇÃO ESTRUTURAL DOS METABÓLITOS SECUNDÁRIOS ISOLADOS DE *E. BALLOTAEFOLIUM* E *E. BETONICAEFORME*

3.1 Elucidação estrutural dos triterpenos

3.1.1 Determinação estrutural de EBA-1 (211)

EBA-1 foi isolada da fração éter de petróleo do extrato hexânico das partes aéreas de *E. ballotaefolium* (item 4.5.2, pág. 331; Fluxograma 5, pág. 338), sob a forma de um sólido branco amorfo, com ponto de fusão na faixa de 220,0-221,0 °C.

O espectro de absorção na região do infravermelho (Fig. 107, pág. 168) apresentou uma banda intensa em 2941 cm⁻¹, característica de deformação axial de ligação C-H; uma banda em 1732 cm⁻¹, compatível com a presença de carboxila de éster, além das bandas em 1245 e 1026 cm⁻¹, característica de deformação axial de ligação C-O.

O espectro de RMN ¹³C-BB [125 MHz, CDCl₃] (Fig. 109, pág. 169) apresentou linhas espectrais correspondentes a trinta e dois átomos de carbonos, revelando a natureza terpenoídica do composto. Análise comparativa entre os espectros BB e DEPT 135° (Tabela 28) mostrou a presença de seis carbonos metínicos, dos quais o sinal em δ_C 81,0 correspondente a carbono carbinólico; onze carbonos metilênicos e oito carbonos metílicos.

Tabela 28. Padrão de hidrogenação determinado através da análise comparativa entre os espectros de RMN ¹³C-BB e DEPT 135° de EBA-1.

C	CH	CH ₂	CH ₃	Fórmula molecular
170,9 (C=O) ^a	81,0 (C-O)	107,1	27,9	
154,6	55,5	38,9	25,5	
42,0	50,4	38,5	21,3	
40,9	48,7	38,3	19,5	
37,8	39,4	34,0	16,6	
37,1	39,2	26,7	16,3	
34,5		26,2	15,9	
		25,6	14,7	
		23,7		
		21,5		
		18,2		
7C	6CH	11CH₂	8CH₃	C₃₂H₅₂O₂

^aOxigênio pertencente a um grupo carbonila de éster

Através da diferença de sinais observados nos espectros citados anteriormente, constatou-se a presença de seis carbonos não hidrogenados.

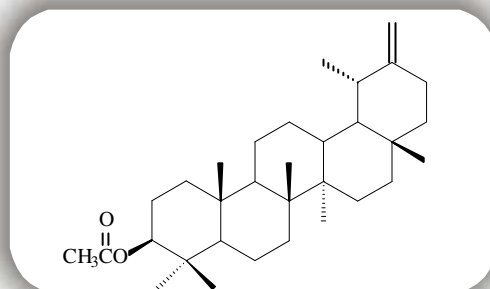
Os dados descritos, juntamente com o espectro de massa (Fig. 112, pág. 170), o qual forneceu o pico do íon molecular $[M]^+$ em m/z 468 daltons, possibilitaram inferir para EBA-1 a fórmula molecular $C_{32}H_{52}O_2$, com 7 lacunas de insaturação.

Os sinais em δ_C 170,9 e 21,3, correspondem a um carbono carbonílico e um grupo metila, relativos a um grupo acetila, justificando as duas linhas espectrais adicionais. Os valores em δ_C 154,6 (C) e 107,1 (CH_2), foram atribuídos a uma dupla ligação exocíclica. Como a molécula possui sete lacunas de insaturação, propõe-se um sistema pentacíclico.

O espectro de RMN 1H [500 MHz, $CDCl_3$] (Fig. 108, pág. 168) apresentou sinais correspondentes a oito grupamentos metílicos, sete dos quais apresentando-se como singlete, um em δ_H 2,06 do grupo acetila e os demais em 0,86, 0,89, 0,95, 1,03, 1,04 e 1,05. Um dublete em δ_H 0,87, correspondente a um grupo metila, também foi observado, podendo estar ligado provavelmente a um carbono mono-hidrogenado. Na região de desproteção foram observados os sinais em δ_H 4,61 (d, $J = 8,1$ Hz) e 4,50 (dd, $J = 10,6$ e $5,6$ Hz), relativos a hidrogênios pertencentes a carbono de dupla dissubstituída terminal e um carbono oxigenado, respectivamente.

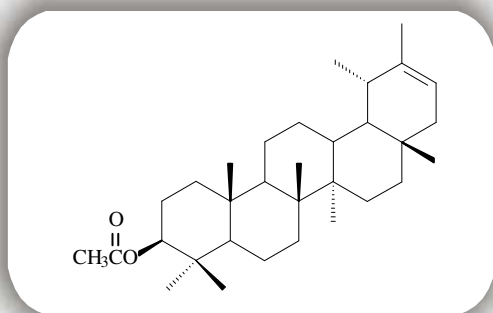
O espectro de RMN bidimensional de correlação heteronuclear 1H - ^{13}C a mais de uma ligação – HMBC (Fig. 111, pág. 170), mostrou o acoplamento a três ligações entre o carbono carbonílico em δ 170,9 e o sinal em δ 4,50 (H-3), permitindo determinar a posição do grupo acetila.

De acordo com os dados obtidos e com base na análise comparativa dos dados de RMN ^{13}C registrados na literatura (Ahmad e Rahman, 1994), chegou-se à conclusão que EBA-1 trata-se do triterpeno de esqueleto ursano 3 β -acetoxi-18 α H,19 α -urs-20(30)-eno, denominado usualmente de acetato de taraxasterila, constituinte comum em espécies de *Eupatorium*, e que possui propriedades anti-inflamatórias (Pérez-García et al.; 2005).



3 β -Acetoxi-18 α H,19 α -urs-20(30)-eno
(Acetato de taraxasterila)

Como pode ser observado, os espectros de RMN deste metabólito secundário foram obtidos em clorofórmio. Interessantemente, este composto quando em solução após vários dias, sofreu isomerização transformando-se no pseudoacetato de taraxasterila (EBA-1a, **648**), onde a dupla ligação passa a ser endocíclica. Isto foi confirmado através das absorções no espectro de RMN ^{13}C (Fig. 114, pág. 171) em δ_{C} 140,1 e 119,1 e no espectro de RMN ^1H (Fig. 113, pág. 171) através do sinal em δ_{H} 5,26.

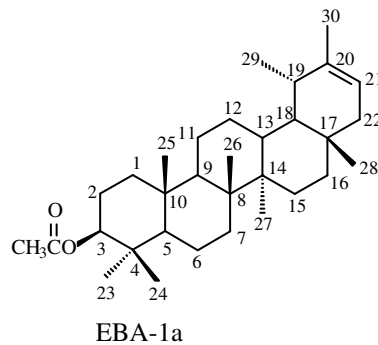
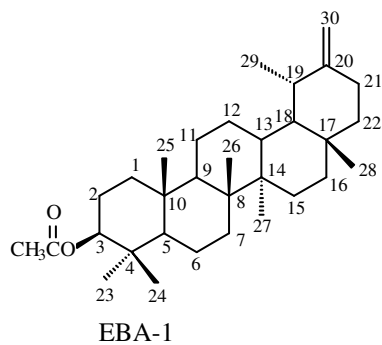


3 β -Acetoxi-18 α H,19 α -urs-20-eno
(Pseudoacetato de taraxasterila)

Tabela 29. Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^{13}C (CDCl_3) de EBA-1 (**211**) e EBA-1a (**648**).

C	EBA-1	Lit.*	EBA-1a	Lit.*
	δ_{C}	δ_{C}	δ_{C}	δ_{C}
1	38,5	38,4	38,6	38,4
2	23,7	23,7	23,9	23,6
3	81,0	81,0	81,2	80,8
4	37,8	37,8	37,2	37,7
5	55,5	55,4	55,6	55,3
6	18,2	18,2	18,4	18,1
7	34,0	34,0	34,4	34,2
8	40,9	40,9	41,3	41,0
9	50,4	50,4	50,5	50,2
10	37,1	37,0	37,2	36,9
11	21,5	21,5	21,8	21,5
12	26,2	26,1	27,2	26,9
13	39,2	39,1	39,4	39,1
14	42,0	42,0	42,6	42,1
15	26,7	26,6	27,8	27,5
16	38,3	38,3	36,9	36,2
17	34,5	34,5	34,6	34,1
18	48,7	48,6	48,9	48,6
19	39,4	39,3	36,5	42,2
20	154,6	154,6	140,1	139,6
21	25,6	25,6	119,1	118,8
22	38,9	38,8	38,6	36,6
23	27,9	27,9	28,1	27,8
24	16,5	16,5	16,7	16,2
25	16,3	16,3	16,3	15,9
26	15,9	15,9	16,6	16,2
27	14,7	14,7	14,9	14,6
28	19,5	19,5	21,8	21,6
29	25,5	25,5	17,9	17,6
30	107,1	107,1	22,7	22,4
CH ₃ CO	170,9	171,0	171,2	170,6
CH ₃ CO	21,3	21,3	21,5	21,3

*Deslocamentos químicos da literatura (Ahmad e Rahman, 1994)



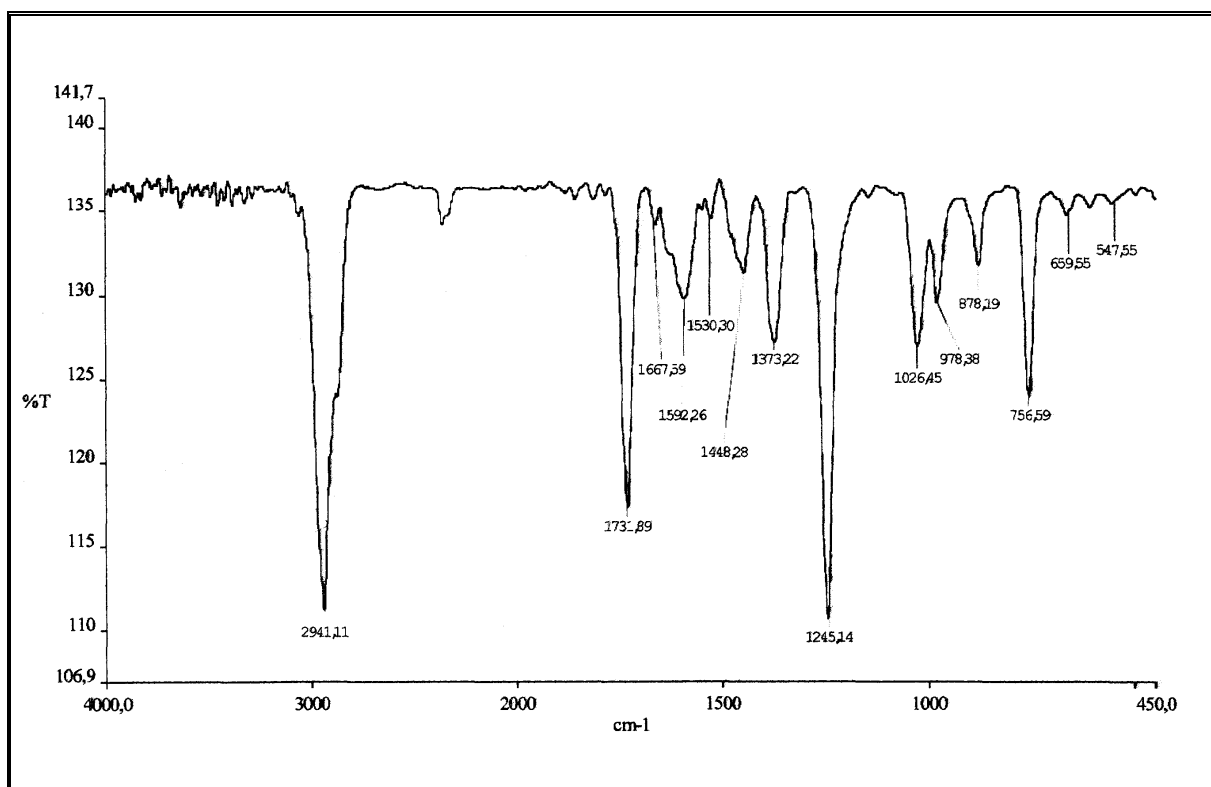


Figura 107. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBA-1 (211).

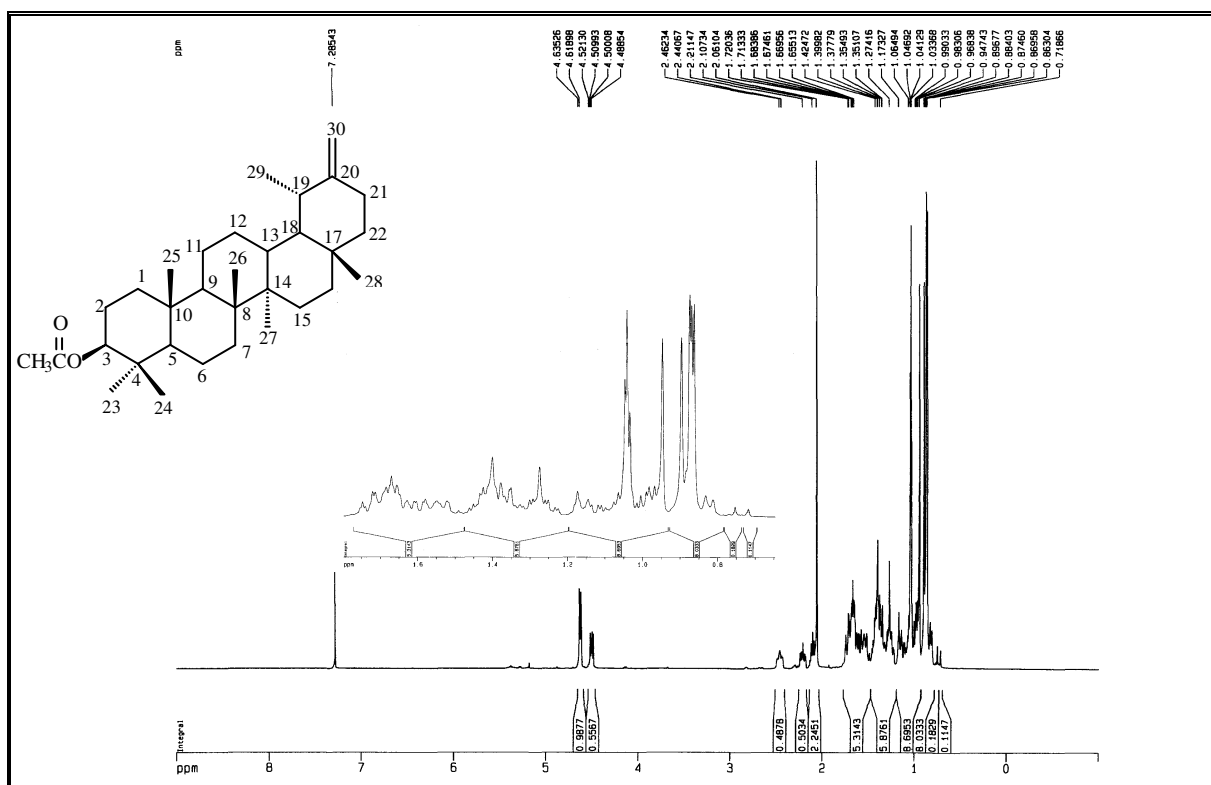


Figura 108. Espectro de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) de EBA-1 (211).

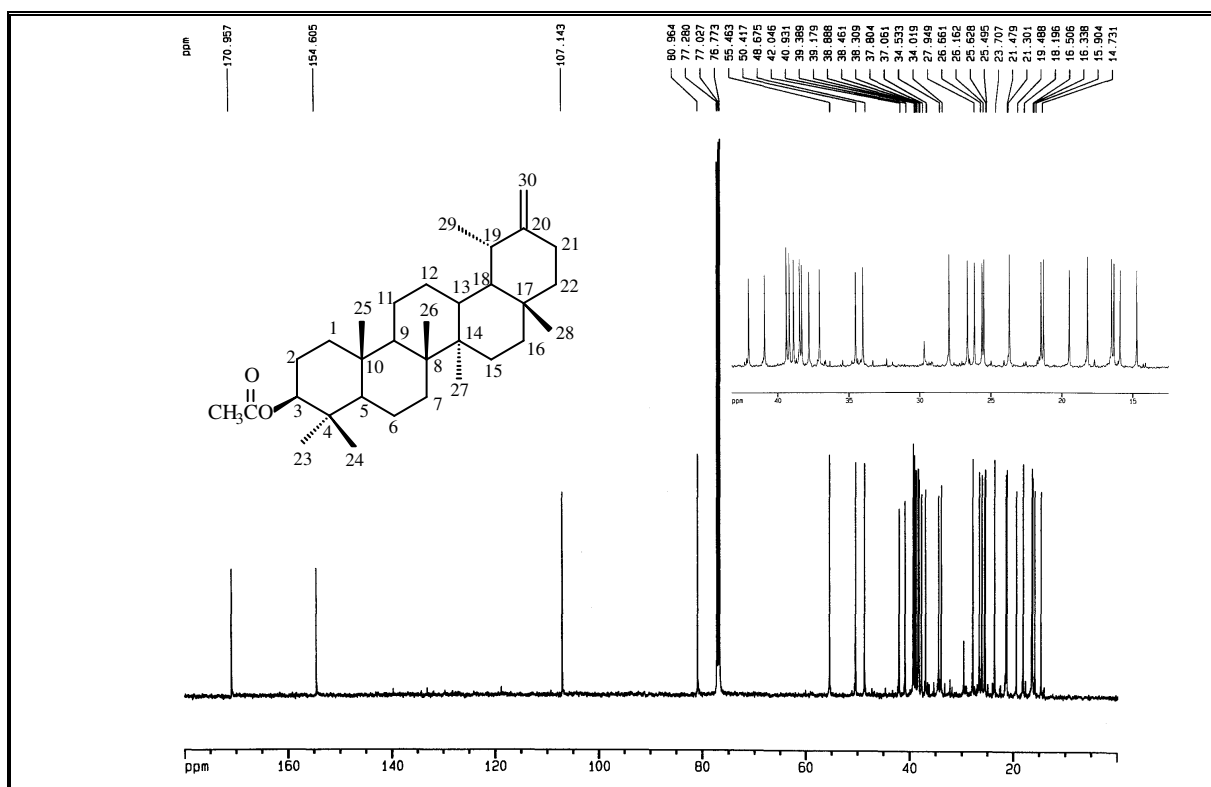


Figura 109. Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, CDCl_3) de EBA-1 (**211**).

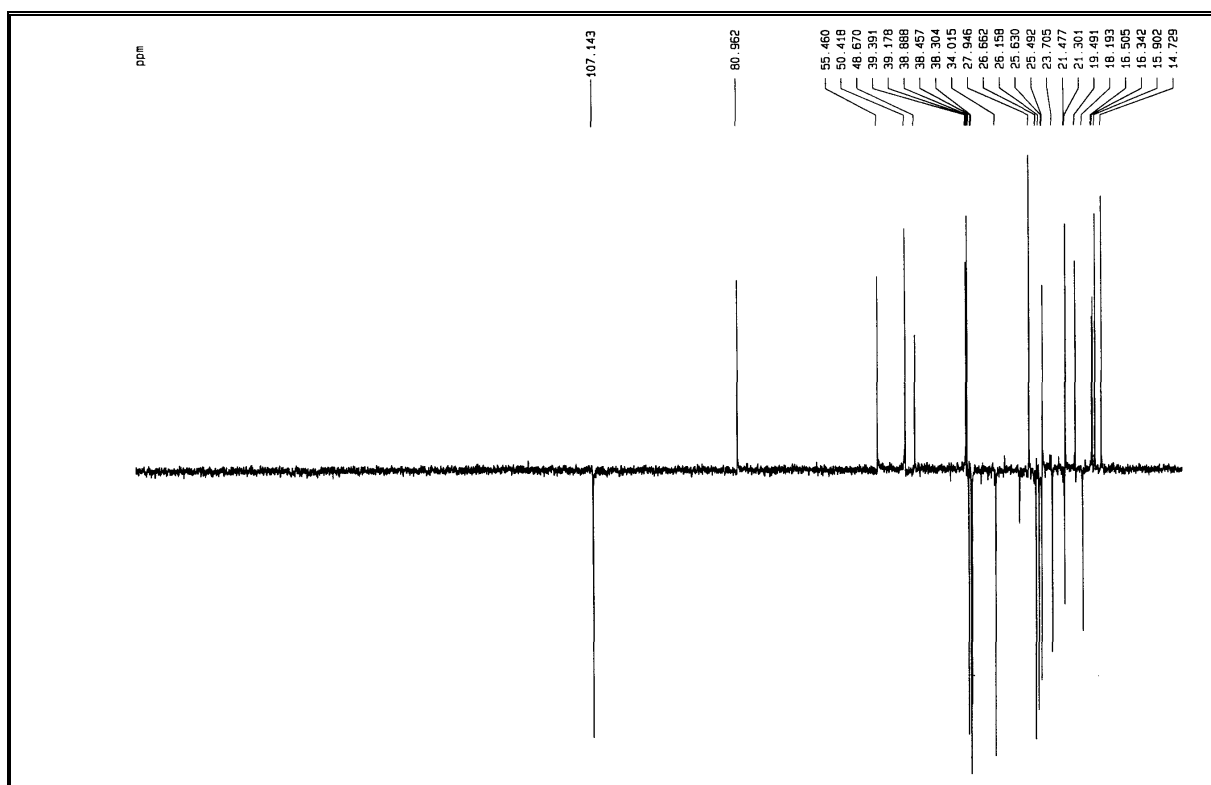


Figura 110. Espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de EBA-1 (**211**).

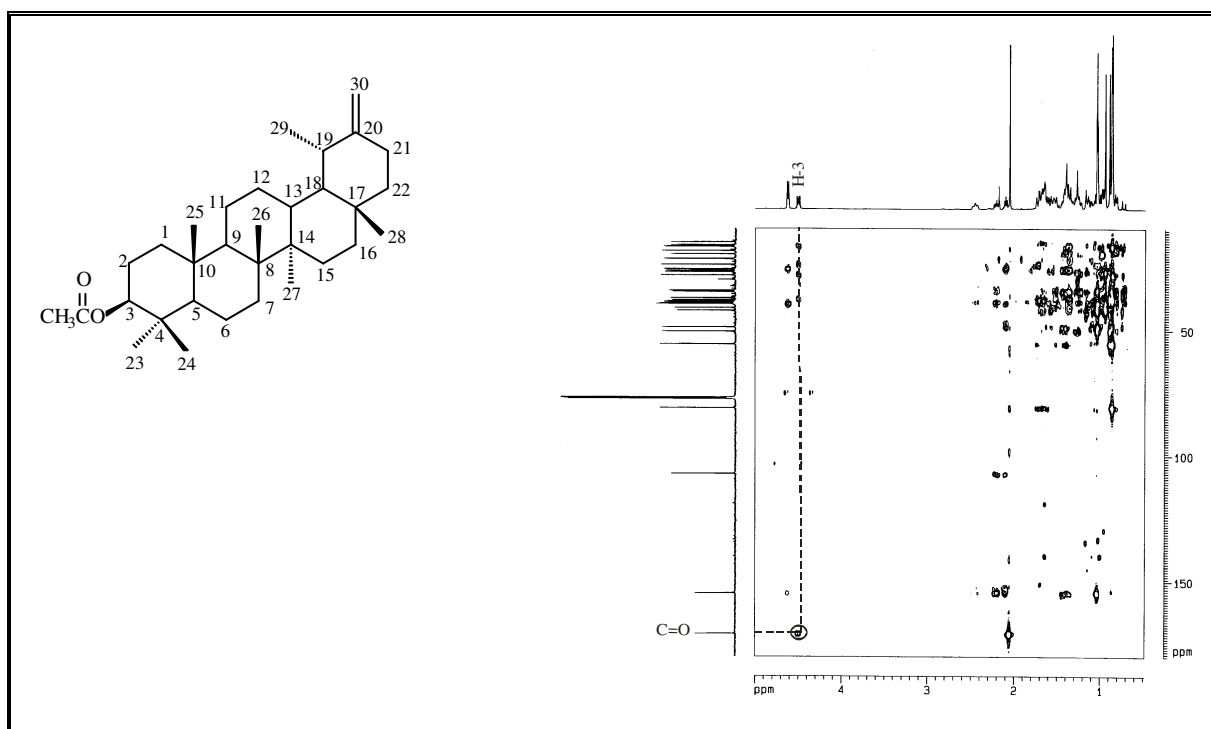


Figura 111. Espectro de RMN HMBC (500 e 125 MHz, CDCl₃) de EBA-1 (211).

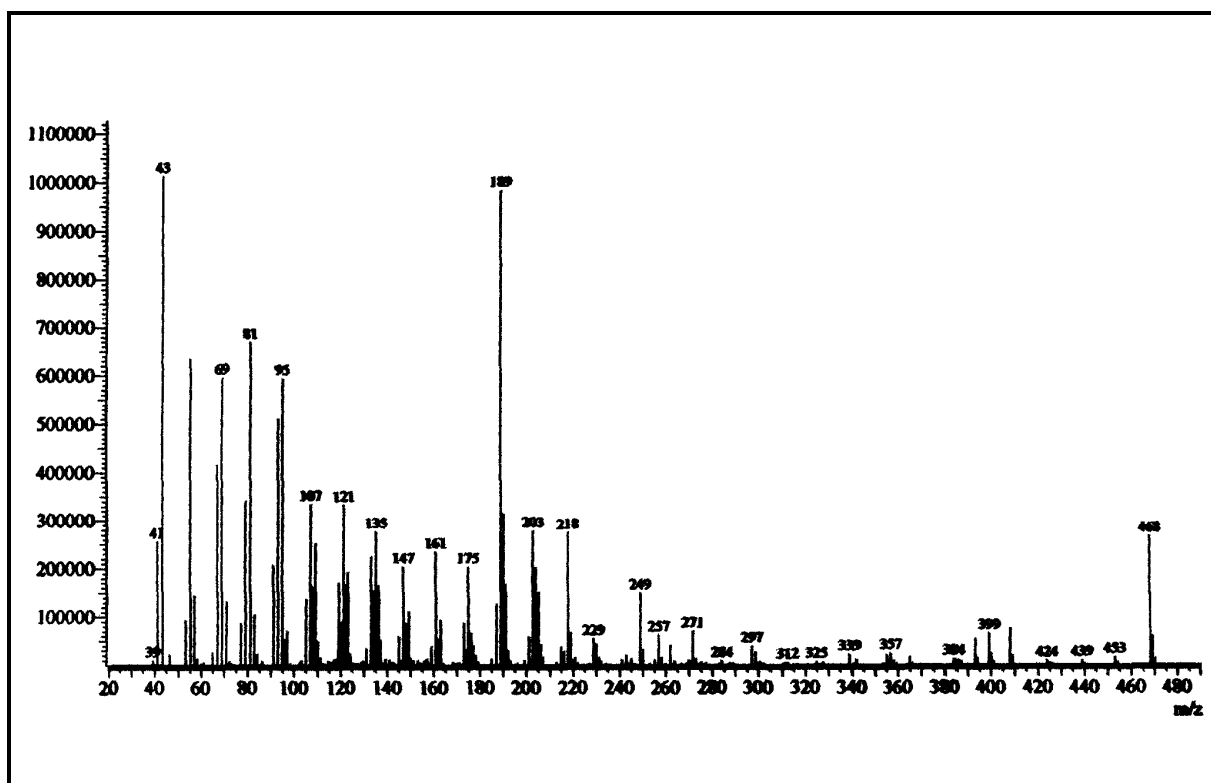


Figura 112. Espectro de massa de EBA-1 (211).

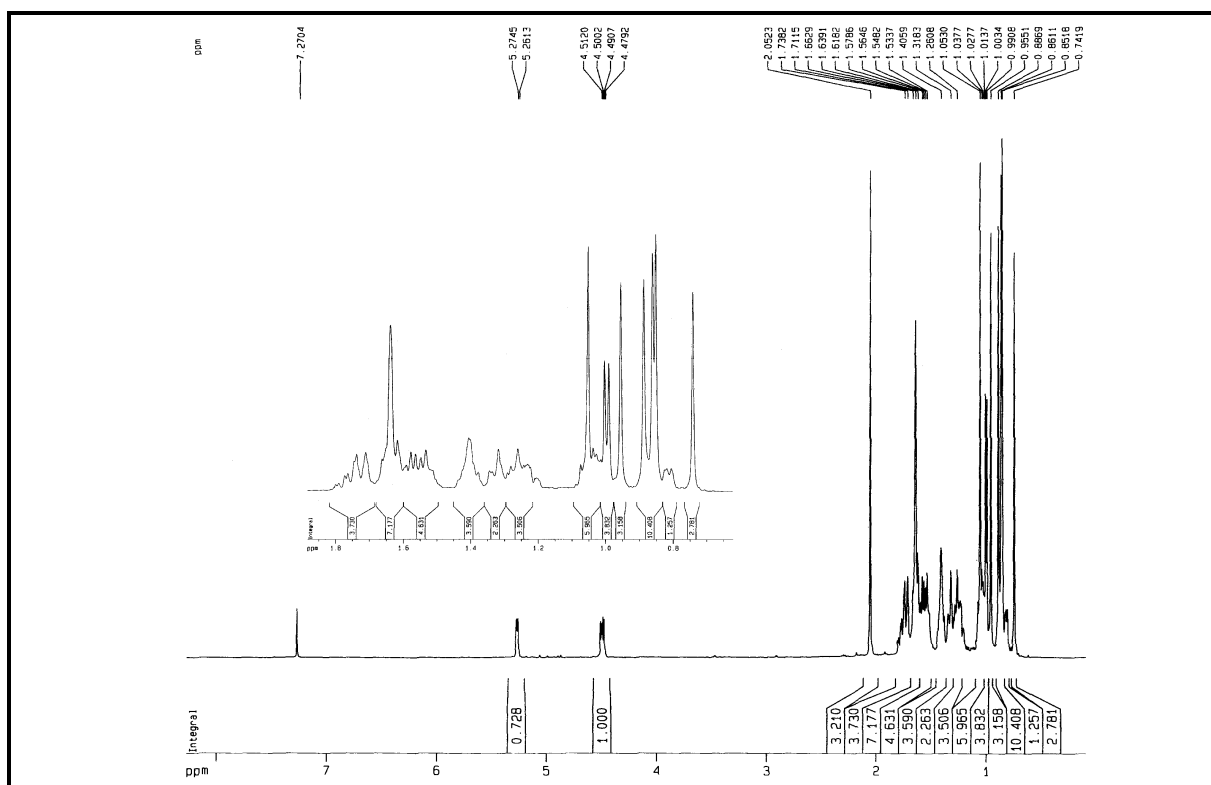


Figura 113. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de EBA-1a (**648**).

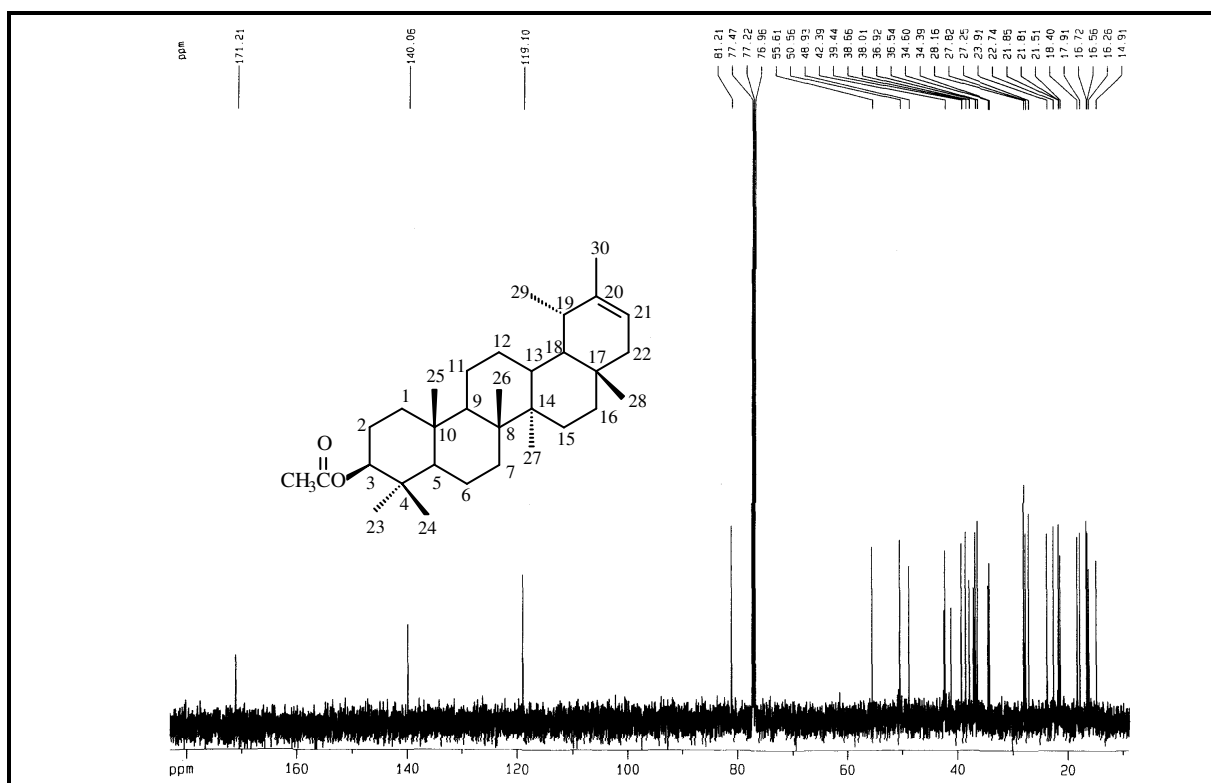


Figura 114. Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, CDCl_3) de EBA-1a (**648**).

3.1.2 Transformações químicas de EBA-1

Em virtude da significativa quantidade isolada de acetato de taraxasterila (EBA-1) alguns derivados foram preparados utilizando reações simples e clássicas. Contrariando nossas expectativas, os produtos reacionais obtidos eram sempre constituídos de misturas complexas e em baixos rendimentos. Estes resultados são provavelmente consequência da isomerização da dupla ligação exocíclica, como mostra a Figura abaixo.

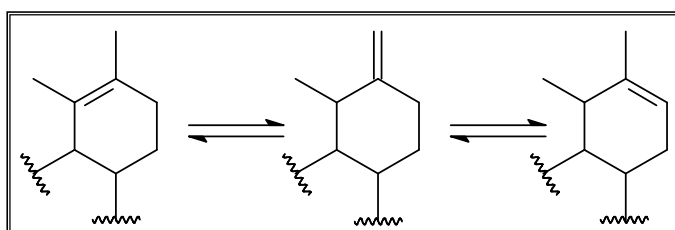


Figura 115. Isomerização de EBA-1.

É importante destacar que este composto também sofre isomerização quando em CHCl_3 por um período, como mostrado anteriormente.

3.1.2.1 Hidrogenação catalítica

Apesar da simplicidade da reação de hidrogenação catalítica, tentativas infrutíferas foram realizadas utilizando ródio e paládio à temperatura ambiente. Ressaltando que estas reações foram monitoradas após períodos de 24, 48 e 72 horas. Em ambos os casos os produtos obtidos eram sempre a forma isomerizada, conforme os espectros de RMN ^{13}C representados nas Figs. 116 e 117, pág. 173.

Entretanto, quando a reação foi conduzida utilizando ródio à temperatura ambiente e pressão de 4,0 psi por um período de 72 horas (item 4.7.4, págs. 362 e 363), o produto hidrogenado foi obtido.

EBA-1 após reação de hidrogenação catalítica resultou em um sólido branco cristalino com ponto de fusão na faixa de 240,3-241,0 °C, codificado de EBA1-H (**649**).

3.1.2.2 Reação de epoxidação

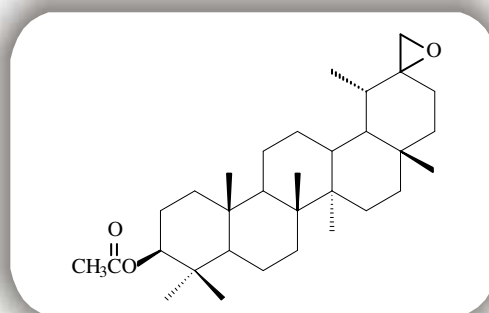
EBA-1 foi submetido a reação de epoxidação, utilizando *m*-CPBA (item 4.7.2, pág. 361) de onde obteve-se um sólido branco amorfo, codificado de EBA1-E (**650**).

O espectro de absorção na região do infravermelho (Fig. 120, pág. 178) de EBA1-E quando comparado com o material de partida (EBA-1), mostrou o desaparecimento da banda em 1667 cm^{-1} , referente às vibrações de deformação axial da ligação C=C e uma banda adicional em 1118 cm^{-1} característica de deformação axial de ligação C-O-C.

A comparação dos espectros de RMN ^{13}C -BB [125 MHz, CDCl_3] (Fig. 122, pág. 179) e DEPT 135° (Fig. 123, pág. 179) de EBA1-E com EBA-1, mostrou o aparecimento dos sinais em δ_{C} 60,4 (C) e 60,7 (CH_2) referentes aos carbonos oxigenados C-20 e C-30 pertencentes ao epóxido. Os sinais em δ_{C} 37,1 e 27,6 foram associados aos carbonos C-18 (CH) e C-22 (CH_2), em conformidade com o efeito gama de proteção, enquanto que os sinais em δ_{C} 49,7 e 39,3 foram atribuídos aos carbonos C-19 (CH) e C-21 (CH_2), em acordo com o efeito beta de desproteção.

No espectro de RMN ^1H [500 MHz, CDCl_3] (Fig. 121, pág. 178) de EBA1-E, quando comparado com EBA-1 (Fig. 108, pág. 168), não foi observado o sinal em δ_{H} 4,61 (d, $J = 8,1$ Hz), referente aos hidrogênios pertencentes à dupla ligação exocíclica. Por outro lado, observou-se um sinal em δ_{H} 2,50 (s) compatível com hidrogênios de um grupamento oximetilênico relativo ao epóxido.

A reação de epoxidação do acetato de taraxasterila produziu o composto, denominado de acetato de taraxa-20 α ,30 α -óxido-3 β -ila, previamente descrito na literatura (Som et al., 1988) também como derivado reacional.



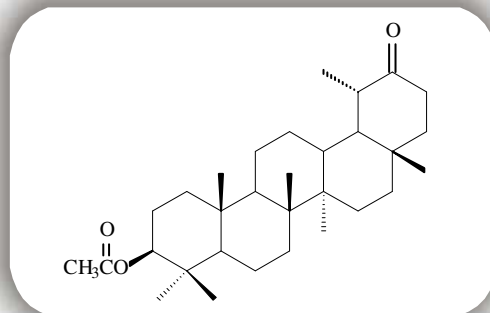
Acetato de taraxa-20 α ,30 α -óxido-3 β -ila

3.1.2.3 Reação de Ozonólise

Uma alíquota de 104,0 mg de EBA-1 foi submetida a uma reação de ozonólise, seguida de purificação através de tratamento cromatográfico (item 4.7.3, pág. 362), da qual obteve-se um sólido amarelado, com ponto de fusão na faixa de 232,4-232,6 °C, codificado de EBA1-O (**651**).

A comparação do espectro de RMN¹H [500 MHz, CDCl₃] (Fig. 124, pág. 180) de EBA1-O com o espectro de EBA-1 (Fig. 108, pág. 168) revelou a ausência dos sinais em δ_H 4,61 (d, $J = 8,1$ Hz), referente aos hidrogênios pertencentes à dupla ligação exocíclica, indicando transformação daquele grupamento. A reação foi confirmada através do espectro de RMN ¹³C (Fig. 125, pág. 180), o qual revelou a ausência dos sinais em δ_C 154,6 (C-20) e δ_C 107,1 (C-30), pertencentes à dupla ligação, e a presença do sinal em δ_C 218,9 (C-20), referente a uma carbonila de cetona, bem como as mudanças nos deslocamentos químicos dos sinais de carbonos δ_C 39,4 (C-19) e 25,6 (C-21), pertencente a EBA-1, para δ_C 50,0 e 36,6, respectivamente, indicando uma forte desproteção, justificada pelo efeito β provocado pelo átomo de oxigênio da carbonila. Este grupamento foi ainda corroborado através da absorção em 1705 cm⁻¹, no espectro de infravermelho.

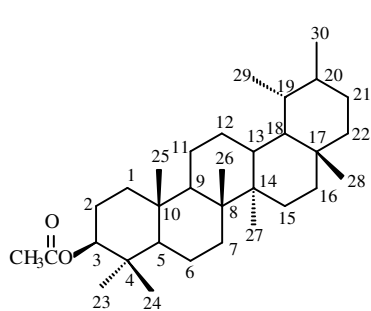
O produto de ozonólise, denominado de EBA1-O, foi caracterizado como sendo o acetato de taraxa-20-oxo-3 β -ila. De acordo com o levantamento bibliográfico, este triterpeno não foi isolado como produto natural e está sendo citado pela primeira vez como produto de reação.



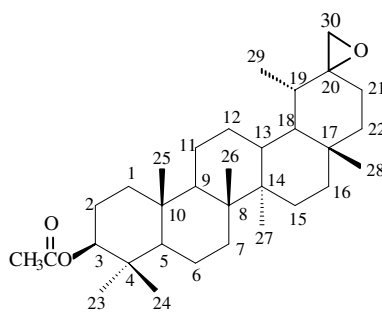
Acetato de taraxa-20-oxo-3 β -ila

Tabela 30. Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^{13}C e ^1H (CDCl_3) de EBA-1, com seus derivados EBA1-H (649), EBA1-E (650) e EBA1-O (651).

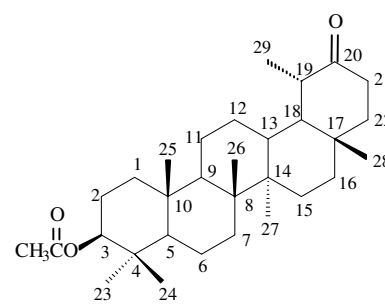
C	EBA-1	EBA1-H	EBA1-E	EBA1-O
	δ_{C}	δ_{C}	δ_{C}	δ_{C}
1	38,5	38,5	38,7	38,5
2	23,7	23,9	24,5	23,8
3	81,0	81,2	80,9	81,1
4	37,8	37,9	38,4	38,0
5	55,5	55,5	56,7	55,6
6	18,2	18,4	18,9	18,4
7	34,0	34,7	34,7	34,0
8	40,9	41,5	41,5	41,1
9	50,4	51,1	50,9	50,5
10	37,1	37,1	37,6	37,3
11	21,5	21,9	22,0	21,4
12	26,2	26,9	25,3	26,2
13	39,2	39,7	40,0	39,2
14	42,0	43,1	41,6	42,0
15	26,7	29,3	26,9	26,7
16	38,3	38,6	38,9	37,8
17	34,5	35,4	34,5	34,4
18	48,7	50,1	37,1	46,4
19	39,4	39,7	49,7	50,0
20	154,6	36,8	60,4	218,9
21	25,6	29,7	39,3	36,6
22	38,9	42,8	27,6	33,4
23	27,9	28,2	28,5	28,1
24	16,5	16,7	16,9	16,7
25	16,3	16,7	16,5	16,5
26	15,9	16,4	15,4	16,0
27	14,7	14,9	15,1	14,8
28	19,5	18,3	20,2	17,1
29	25,5	24,6	21,3	22,1
30	107,1	22,2	60,7	-
CH_3CO	170,9	171,2	170,4	171,3
CH_3CO	21,3	21,5	21,3	21,5



EBA1-H



EBA1-E



EBA1-O

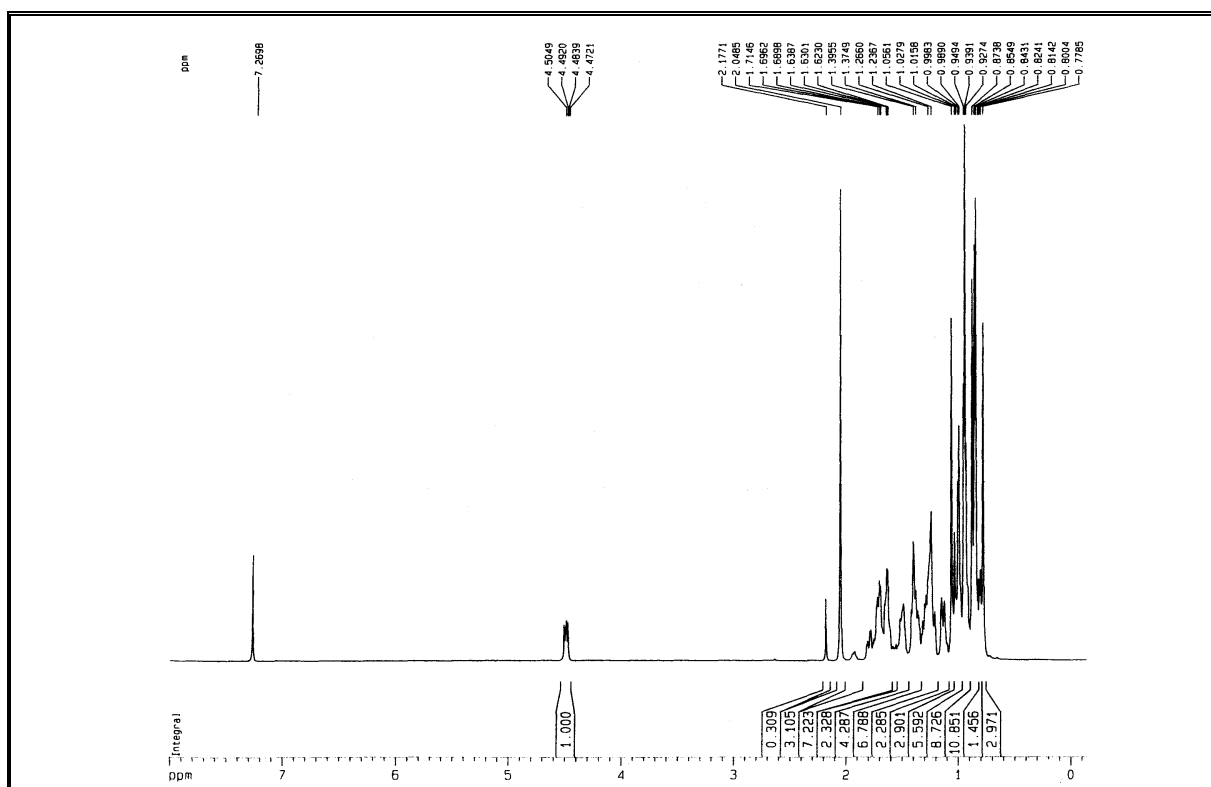


Figura 118. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de EBA1-H (649).

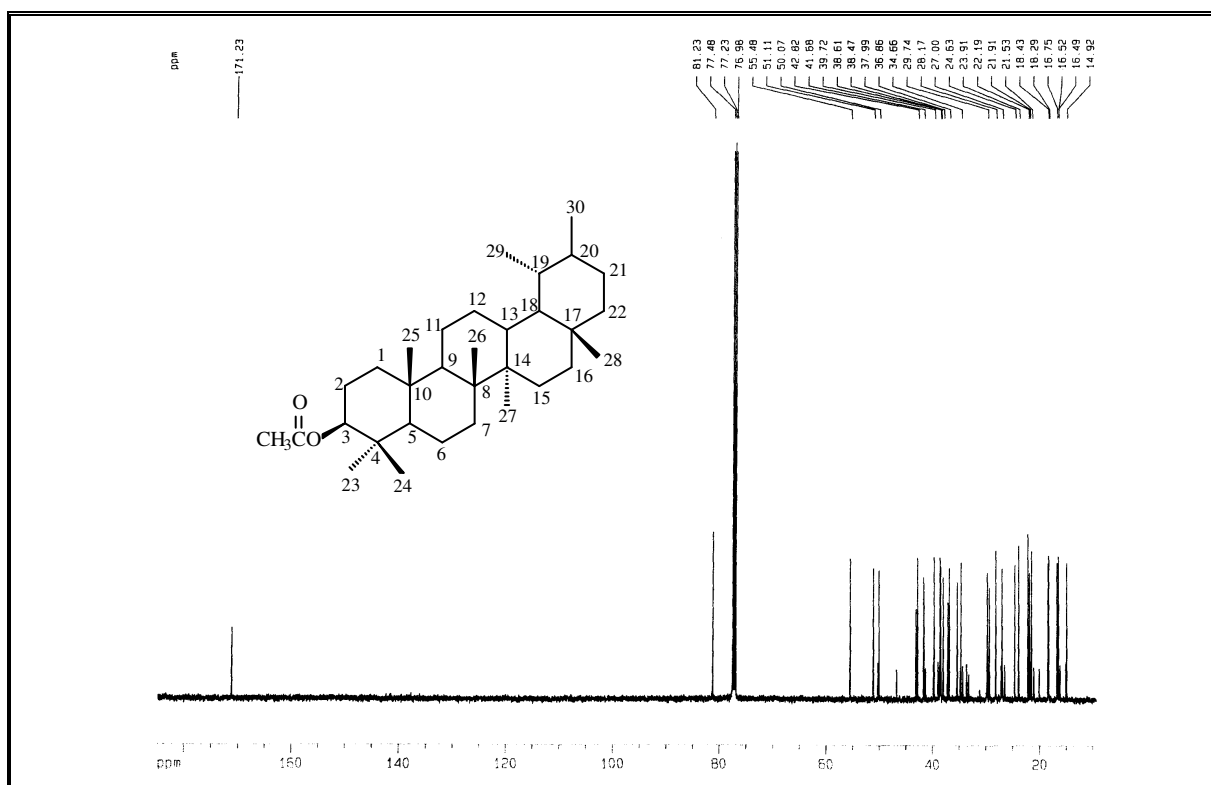


Figura 119. Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, CDCl_3) de EBA1-H (649).

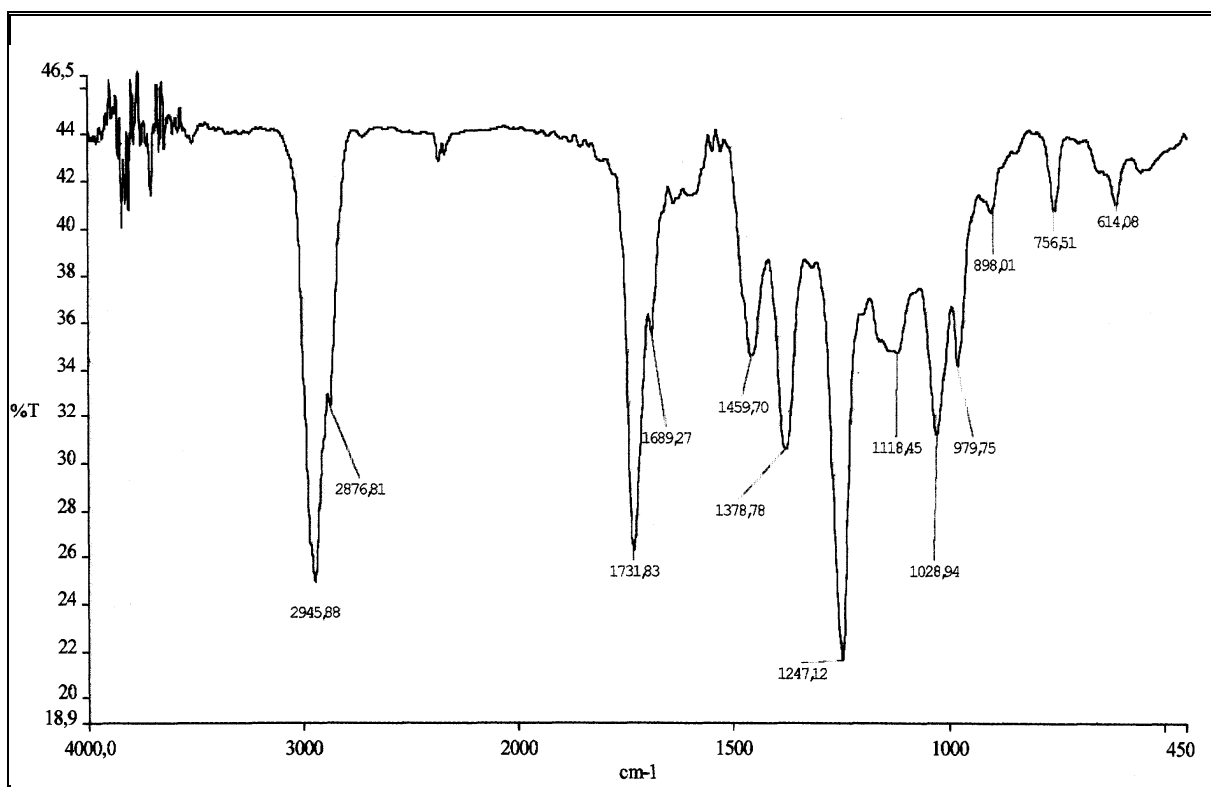


Figura 120. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBA1-E (650).

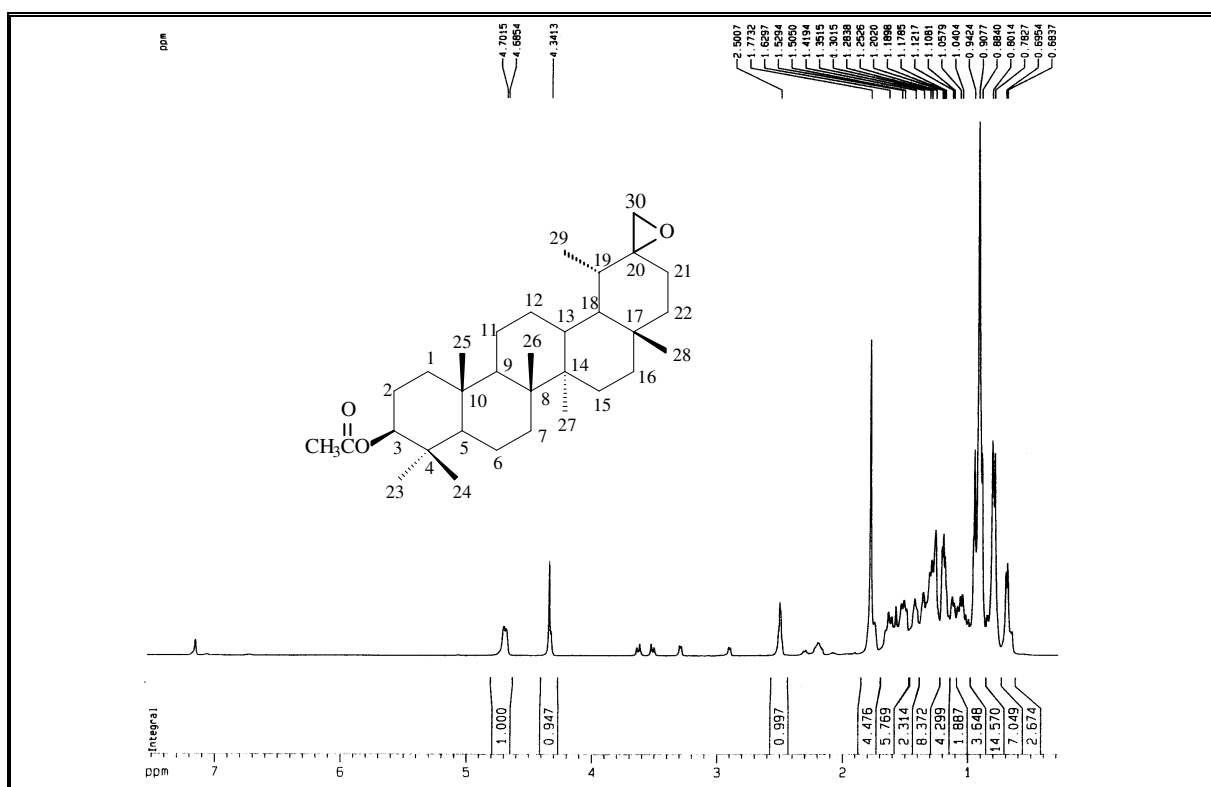


Figura 121. Espectro de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) de EBA1-E (650).

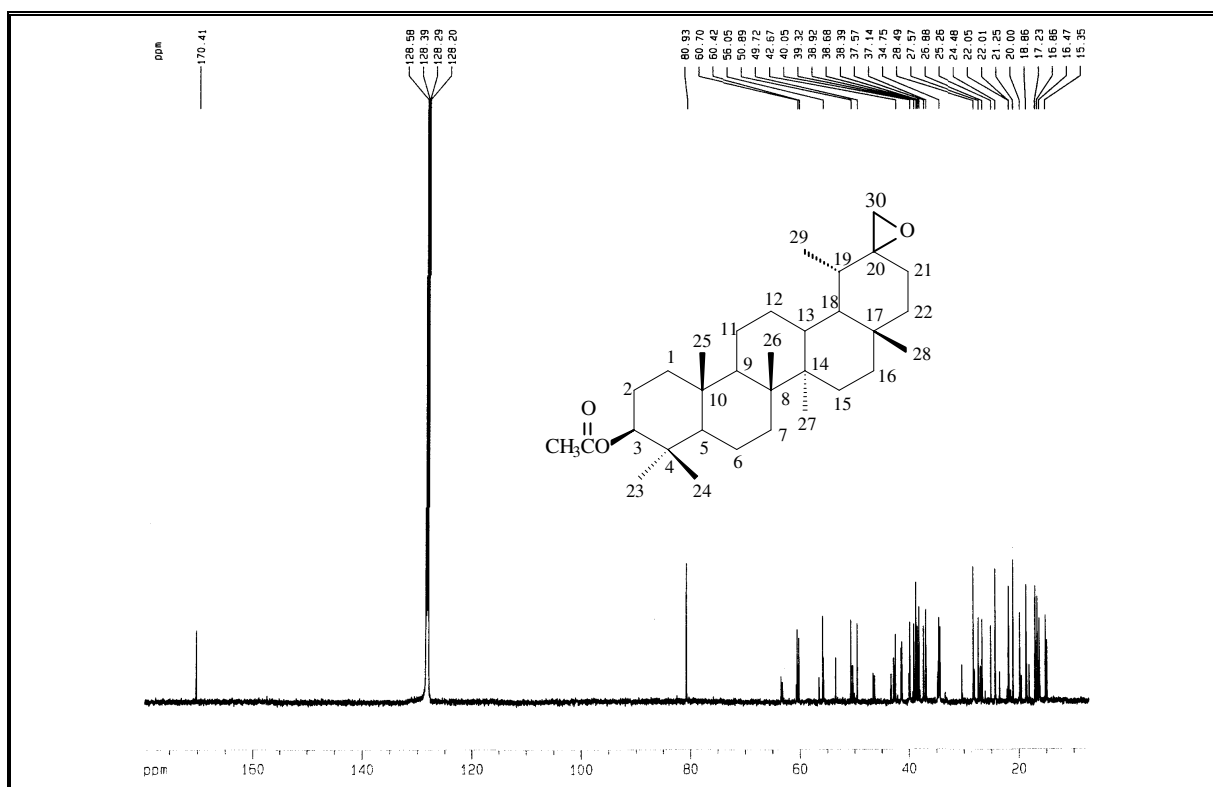


Figura 122. Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, CDCl_3) de EBA1-E (650).

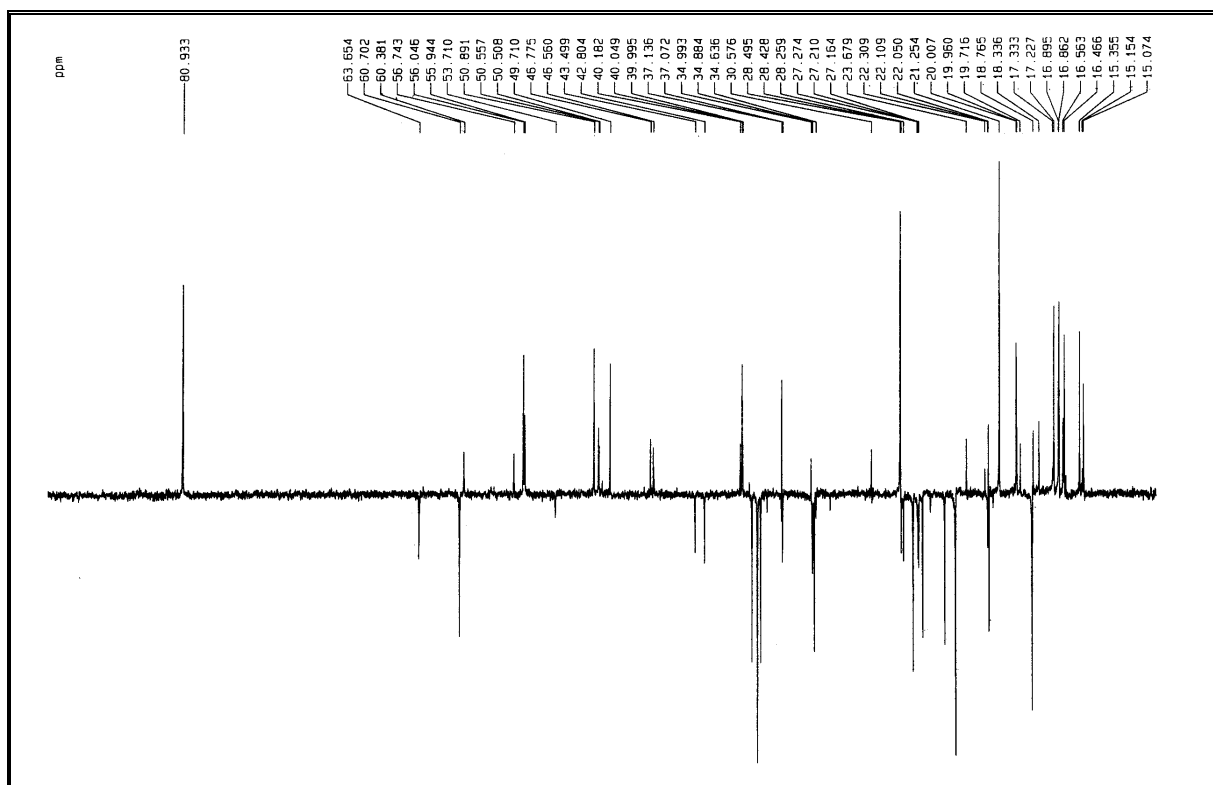


Figura 123. Espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de EBA1-E (650).

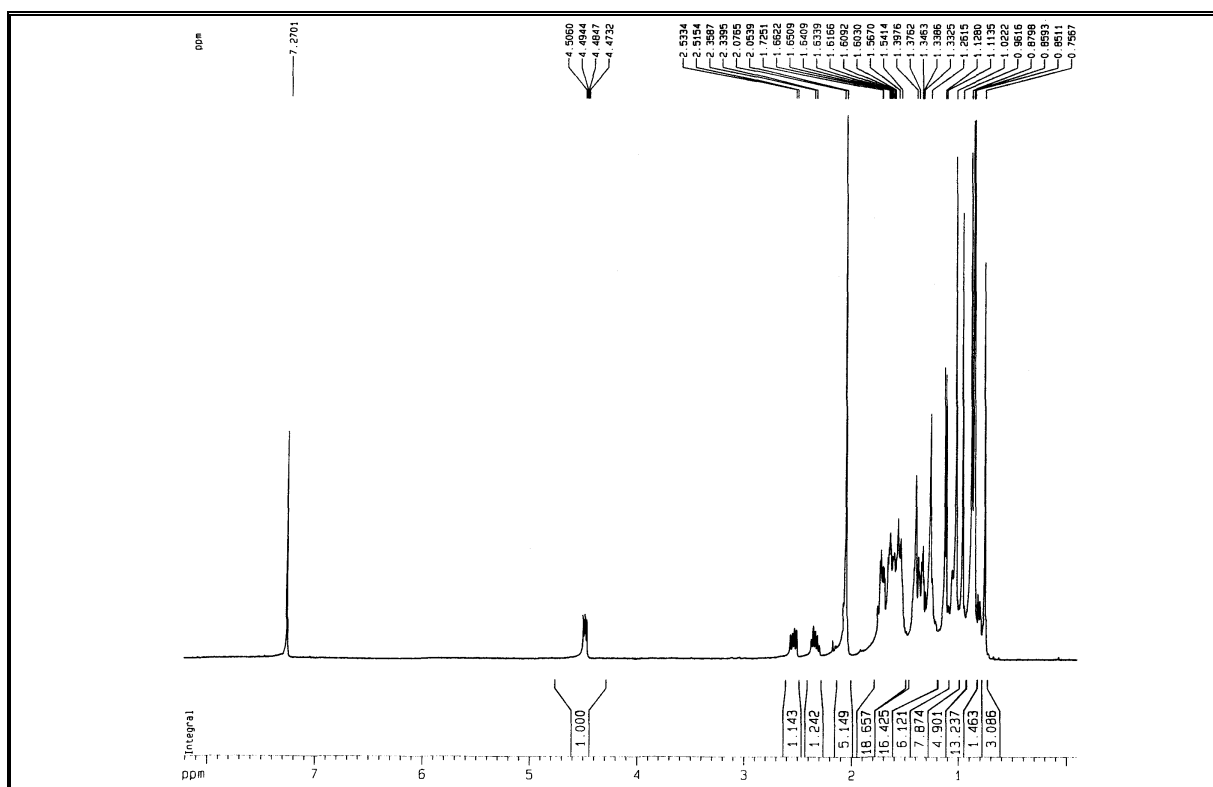


Figura 124. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de EBA1-O (651).

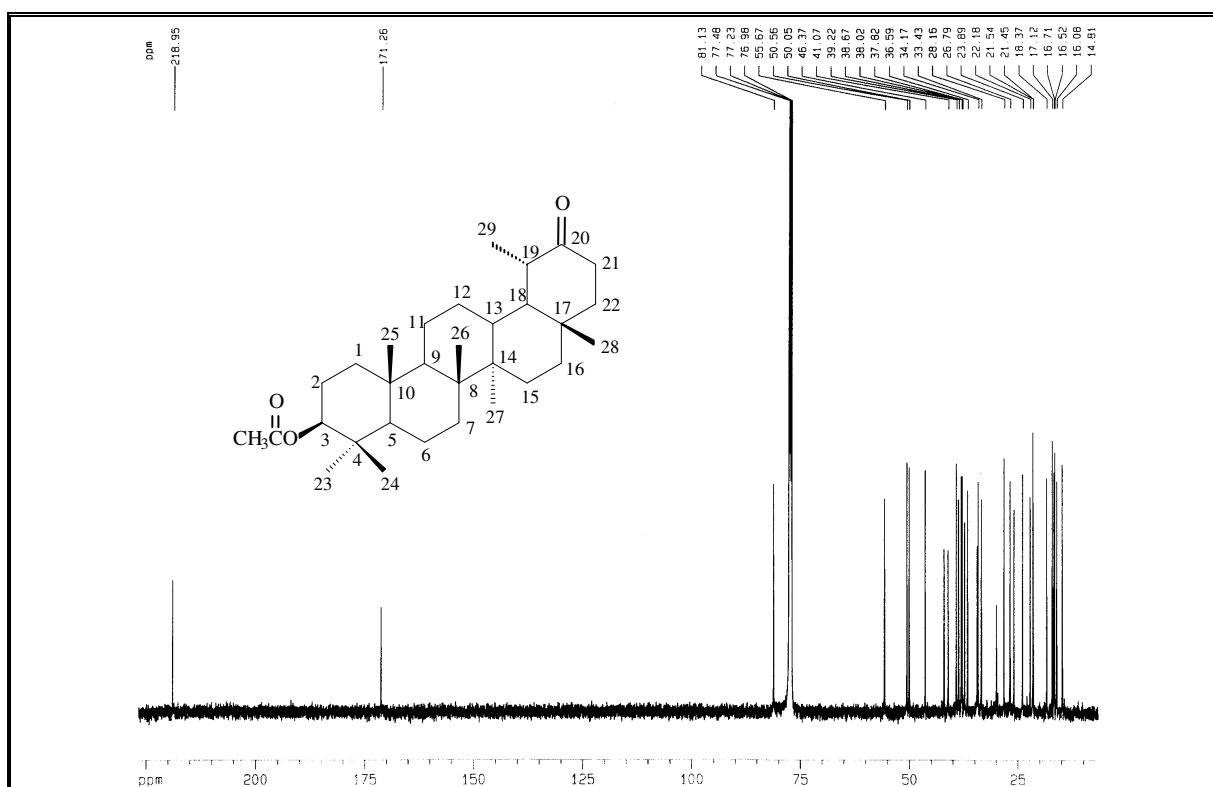


Figura 125. Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, CDCl_3) de EBA1-O (651).

3.1.3 Determinação estrutural de EBA-2 (212)

Cromatografia em gel de sílica do material insaponificável (item 4.5.2.3, pág. 332, Fluxograma 5, pág. 338) obtido da reação de hidrólise da fração éter de petróleo, do extrato hexânico, resultou no isolamento de um sólido branco amorfo, com ponto de fusão na faixa de 255,0-257,7 °C.

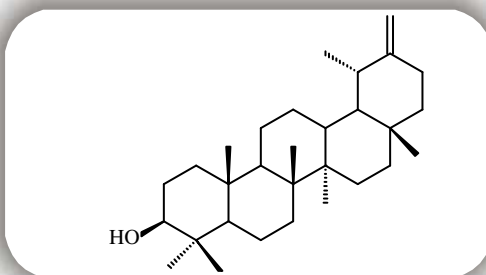
Os dados de RMN ^1H e ^{13}C de EBA-2 apresentaram-se semelhantes aos de EBA-1, sugerindo que este composto também se tratava de um triterpeno de esqueleto ursano

O espectro de RMN ^{13}C -BB [125 MHz, CDCl_3] (Fig. 127, pág. 184) apresentou 30 linhas espectrais, duas linhas a menos em relação ao triterpeno discutido anteriormente, referentes ao grupo acetila.

O sinal em δ_{C} 79,2 foi atribuído ao carbono oximetínico (C-3), enquanto os valores em δ_{C} 154,9 (C) e 107,4 (CH_2), foram associados à dupla ligação terminal.

No espectro de RMN ^1H [500 MHz, CDCl_3] (Fig. 126, pág. 184) os sinais em δ_{H} 4,62 (2H, d, $J = 8,2$ Hz, H-30) e δ_{H} 3,24 (1H, dd, $J = 11,4$ e 4,8 Hz, H-3), corroboram a presença de uma dupla ligação exocíclica e de hidrogênio ligado a carbono oximetínico. O dubleto centrado em δ_{H} 1,04 ($J = 5,0$ Hz) foi atribuído aos hidrogênios metílicos 3H-29. Os demais grupos metílicos foram correlacionados aos sinais em δ_{H} 1,05; 0,99; 0,96; 0,89 e 0,79, sendo o sinal em 0,88 correspondente a dois grupos metílicos, em acordo com a literatura (Ahmad e Rahman, 1994).

A análise comparativa com dados de RMN ^{13}C , existentes na literatura (Mahato e Kundu, 1994) permitiu caracterizar o composto como sendo um triterpeno de esqueleto ursano conhecido como 3 β -hidroxi-18 α H,19 α -urs-20(30)-eno, denominado usualmente de taraxasterol, isolado de *Eupatorium adenophorum* (Ansari et al., 1983; Gonzalez et al., 1987), *E. cannabinum* (Sagareishvili et al., 1981; Pedersen, 1975) e de outras espécies de *Eupatorium*.



3 β -Hidroxi-18 α H,19 α -urs-20(30)-eno
(Taraxasterol)

Tabela 31. Padrão de hidrogenação determinado através da análise comparativa entre os espectros de RMN ^{13}C -BB e DEPT 135° de EBA-2.

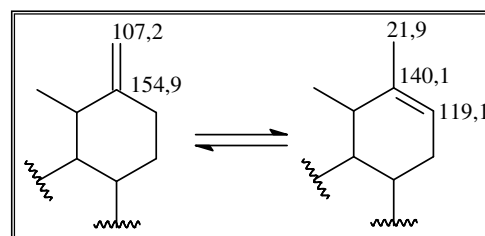
C	CH	CH ₂	CH ₃	Fórmula molecular
154,9	79,3 (C-O) ^a	107,4	28,2	
42,3	55,6	39,1	25,7	
41,2	50,7	39,0	19,7	
39,1	48,9	38,5	16,1	
37,4	39,6	34,3	16,5	
34,7	39,4	27,6	15,6	
		26,9	15,0	
		26,4		
		25,9		
		21,7		
		18,5		
6C	6CH	11CH₂	7CH₃	C₃₀H₅₀O

^aOxigênio pertencente a um grupo hidroxila

Durante a obtenção dos espectros de RMN, observou-se que EBA-2 quando em CHCl_3 por um longo período sofreu isomerização transformando-se em um composto análogo. Esse isômero foi codificado de EBA-2a (**652**) e apresentou ponto de fusão na faixa de 188,3-190,7 °C.

O espectro de RMN ^1H [500 MHz, CDCl_3] (Fig. 128, pág. 185), mostrou claramente a mudança do deslocamento químico referente aos hidrogênios olefínicos, onde o sinal em δ_{H} 4,62 (2H, d, $J = 8,2$ Hz, H-30) passou a aparecer em δ_{H} 5,28 (1H, d, $J = 6,7$ Hz, H-21), indicando uma mudança na posição da ligação dupla. Na região em que aparecem os grupamentos metílicos, observou-se o aparecimento de um grupo metila adicional em δ_{H} 1,66 (s).

Análise do espectro de RMN ^{13}C -BB [125 MHz, CDCl_3] (Fig. 129, pág. 185) indicou a presença de trinta linhas espectrais e, como esperado, observou-se o desaparecimento do sinal de carbono correspondente ao grupo exometilênico e o surgimento dos sinais em δ_{C} 140,1 (C) e δ_{C} 119,1 (CH) referentes a uma dupla ligação trissubstituída, além do sinal em δ_{C} 21,9, corroborando as informações obtidas no espectro de RMN ^1H . Conforme estes dados EBA-2a trata-se de um produto de isomerização da dupla exocíclica à dupla endocíclica, de maior estabilidade.

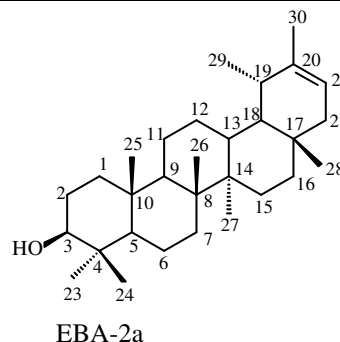
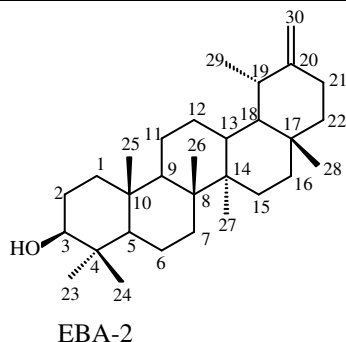


A análise comparativa dos deslocamentos de RMN ^{13}C de EBA-2a com dados existentes na literatura (Mahato e Kundu, 1994) permitiram caracterizar o composto como sendo o triterpeno 3β -hidroxi- $18\alpha\text{H},19\alpha$ -urs-20-ene, denominado usualmente de pseudotaraxasterol.

Tabela 32. Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^{13}C (CDCl_3) de EBA-2 (**212**) e EBA-2a (**652**).

C	EBA-2	Lit.*	EBA-2a	Lit.*
	δ_{C}	δ_{C}	δ_{C}	δ_{C}
1	39,0	38,8	39,1	38,8
2	27,6	27,4	27,6	27,4
3	79,3	79,0	79,2	79,0
4	39,1	38,8	39,0	38,9
5	55,6	55,4	55,6	55,3
6	18,5	18,3	18,5	18,3
7	34,3	34,1	34,5	34,3
8	41,2	40,9	41,3	41,4
9	50,7	50,5	50,7	50,4
10	37,4	37,1	37,0	37,1
11	21,7	21,4	21,8	21,6
12	26,4	26,2	27,9	27,6
13	39,4	39,2	39,5	39,2
14	42,3	42,0	42,4	42,3
15	26,9	26,6	27,3	27,0
16	38,5	38,3	37,4	36,7
17	34,7	34,5	34,6	34,4
18	48,9	48,7	49,0	48,7
19	39,6	39,4	36,6	36,3
20	154,9	154,6	140,1	139,8
21	25,9	25,6	119,1	118,9
22	39,1	39,9	42,6	42,2
23	28,2	28,0	28,2	28,0
24	15,6	15,4	15,6	15,4
25	16,5	16,8	16,5	16,3
26	16,1	15,9	16,3	16,1
27	15,0	14,8	15,0	14,8
28	19,7	19,5	17,6	17,7
29	25,7	25,5	22,8	22,5
30	107,4	107,2	21,9	21,7

*Deslocamentos químicos da literatura (Mahato e Kundu, 1994)



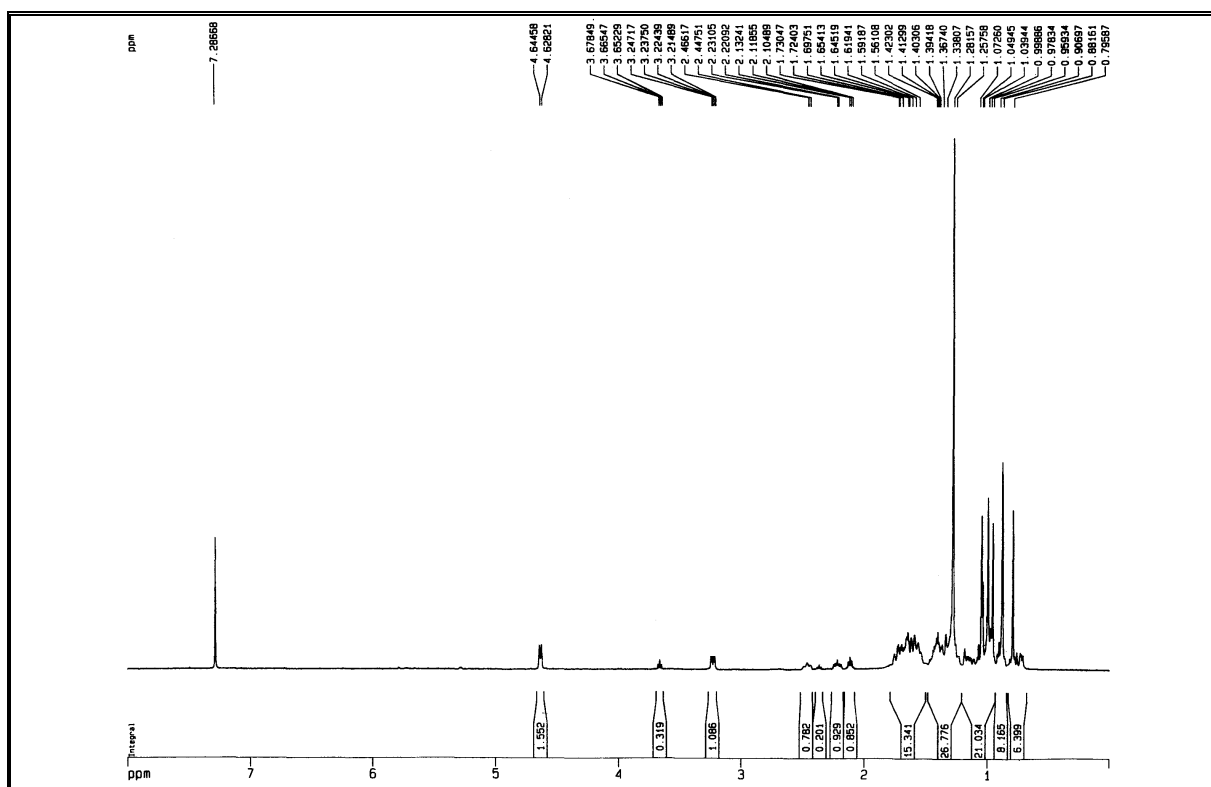


Figura 126. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de EBA-2 (**212**).

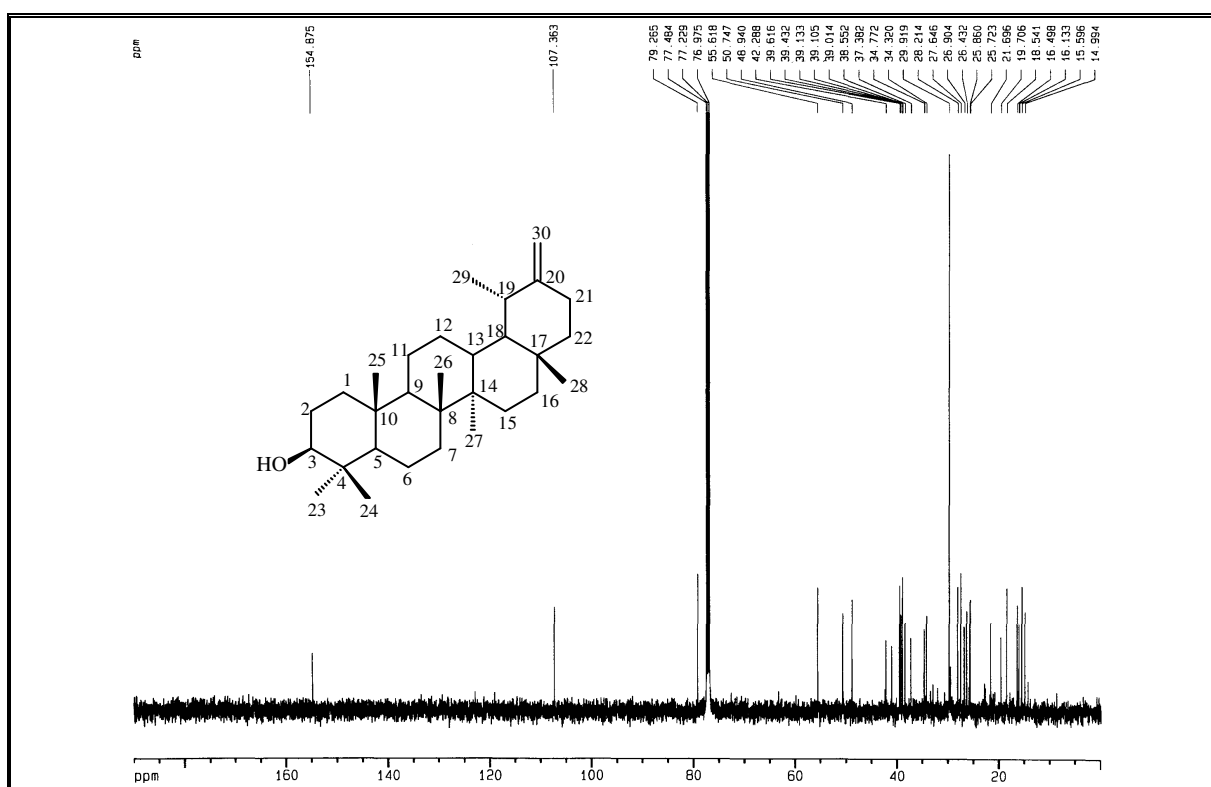


Figura 127. Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, CDCl_3) de EBA-2 (**212**).

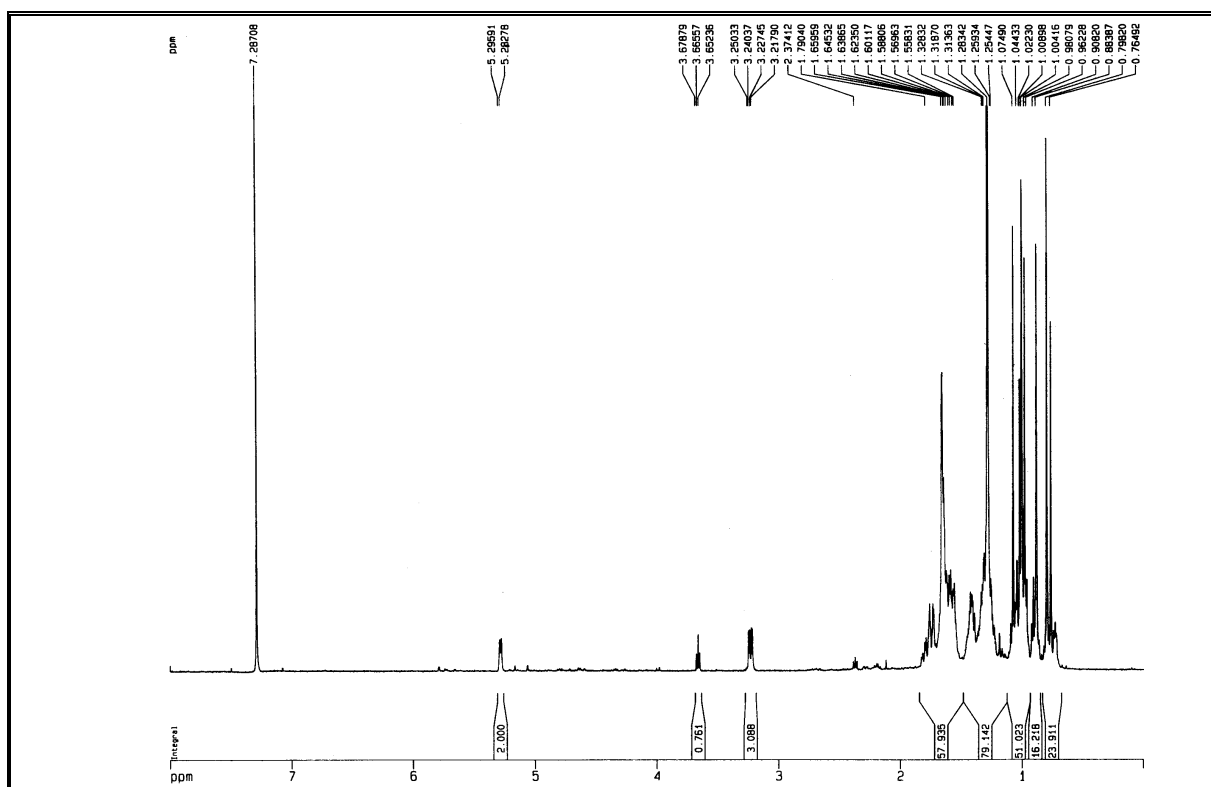


Figura 128. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de EBA-2a (652).

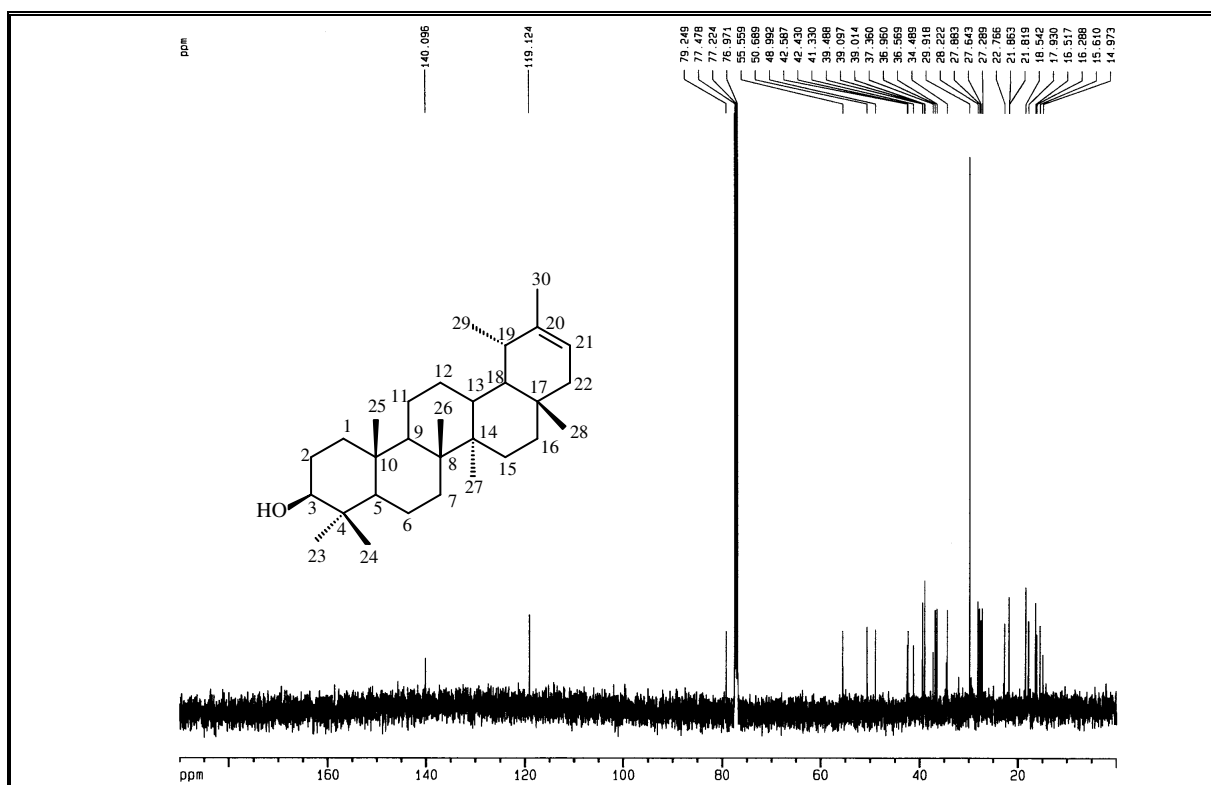


Figura 129. Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, CDCl_3) de EBA-2a (652).

3.1.4 Determinação estrutural de EBA-7 (207)

A substância codificada de EBA-7, isolada da fração éter de petróleo/AcOEt 10%, do extrato hexânico das raízes de *E. ballotaefolium* (item 4.5.4, pág. 339, Fluxograma 6, pág. 342), apresentou-se sob a forma de um sólido branco amorfo e com ponto de fusão na faixa de 276,7-278,0 °C.

O espectro de absorção na região do infravermelho (Fig. 130, pág. 189) apresentou uma banda em 3461 cm⁻¹, compatível com a presença de grupo hidroxila, bandas em 2930 e 2867 cm⁻¹ características de deformação axial de ligação C-H, além da absorção em 1049 cm⁻¹ referente a deformação axial de ligação C-O.

O espectro de RMN ¹³C-BB [125 MHz, CDCl₃] (Fig. 132, pág. 190) apresentou linhas espectrais correspondentes a trinta átomos de carbonos. Análise comparativa entre os espectros BB e DEPT 135° (Fig. 133, pág. 190) mostrou a presença de seis carbonos metínicos, entre os quais o sinal em δ_C 73,0 corresponde a um carbono oximetínico; onze carbonos metilênicos, oito carbonos metílicos e seis carbonos não-hidrogenados, como indicado na Tabela 33. Estes dados, aliados ao espectro de massa (Fig. 134, pág. 191) que revelou o pico correspondente ao íon molecular [M]⁺ em m/z 428 daltons, forneceu subsídios para deduzir a fórmula molecular C₃₀H₅₂O, a qual apresenta 5 lacunas de insaturação.

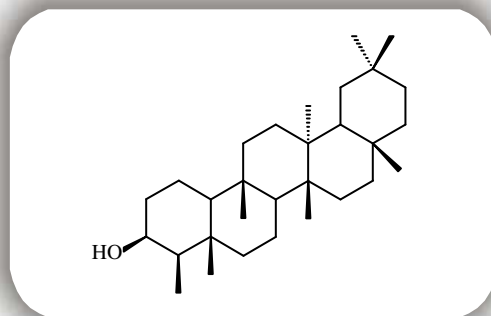
Tabela 33. Padrão de hidrogenação determinado através da análise comparativa entre os espectros de RMN ¹³C-BB e DEPT 135° de EBA-7.

C	CH	CH ₂	CH ₃	Fórmula molecular
38,0	72,9 (C-O) ^a	15,9	11,8	
37,3	49,4	35,4	16,5	
38,6	61,6	41,9	18,5	
39,9	53,4	17,8	18,9	
30,2	43,0	35,5	20,3	
28,4		30,8	31,9	
		33,0	35,2	
		36,3	32,2	
		35,8		
		32,5		
		39,5		
6C	5CH	11CH₂	8CH₃	C₃₀H₅₂O

^aOxigênio pertencente a um grupo hidroxila

No espectro de RMN ^1H [500 MHz, CDCl_3] (Fig. 131, pág. 189) constatou-se a presença de um sinal em δ_{H} 3,79 (1H, d, $J = 2,4$ Hz, H-3), referente ao hidrogênio pertencente ao carbono carbinólico e oito sinais correspondentes a grupamentos metílicos, sete deles apresentando-se como singletos δ_{H} 0,78, 0,93, 0,98, 1,03, 1,11 e 1,24 e um como um dubleto em δ_{H} 1,06.

De acordo com os dados obtidos e com base em análise comparativa dos dados de RMN ^{13}C registrados na literatura (Kiem et al., 2004), chegou-se à conclusão de que EBA-7 tratava-se do triterpeno de esqueleto friedelano de nome 3β -hidroxi-D:A-friedooleanano, usualmente conhecido como epifriedelanol isolado de *Eupatorium riparium* (Patra et al., 1981).

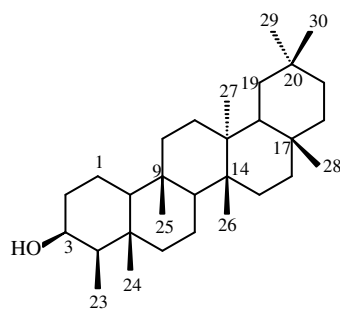


3β -Hidroxi-D:A-friedooleanano
(Epifriedelanol)

Tabela 34. Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^{13}C (CDCl_3) de EBA-7 (**207**).

C	EBA-7	Lit.*
	δ_{C}	δ_{C}
1	15,9	16,2
2	35,4	35,7
3	72,9	73,1
4	49,4	49,6
5	38,0	37,5
6	41,9	42,1
7	17,8	17,9
8	53,4	53,6
9	37,3	38,2
10	61,6	61,8
11	35,5	35,6
12	30,8	31,0
13	38,6	38,7
14	39,9	40,0
15	33,0	33,2
16	36,3	36,5
17	30,2	30,0
18	43,0	43,2
19	35,8	35,9
20	28,4	28,7
21	32,5	32,7
22	39,5	39,7
23	11,8	12,0
24	16,5	16,8
25	18,5	18,6
26	18,9	19,0
27	20,3	20,5
28	31,9	32,5
29	35,2	35,4
30	32,2	32,2

*Deslocamentos químicos da literatura (Kiem et al., 2004)



EBA-7

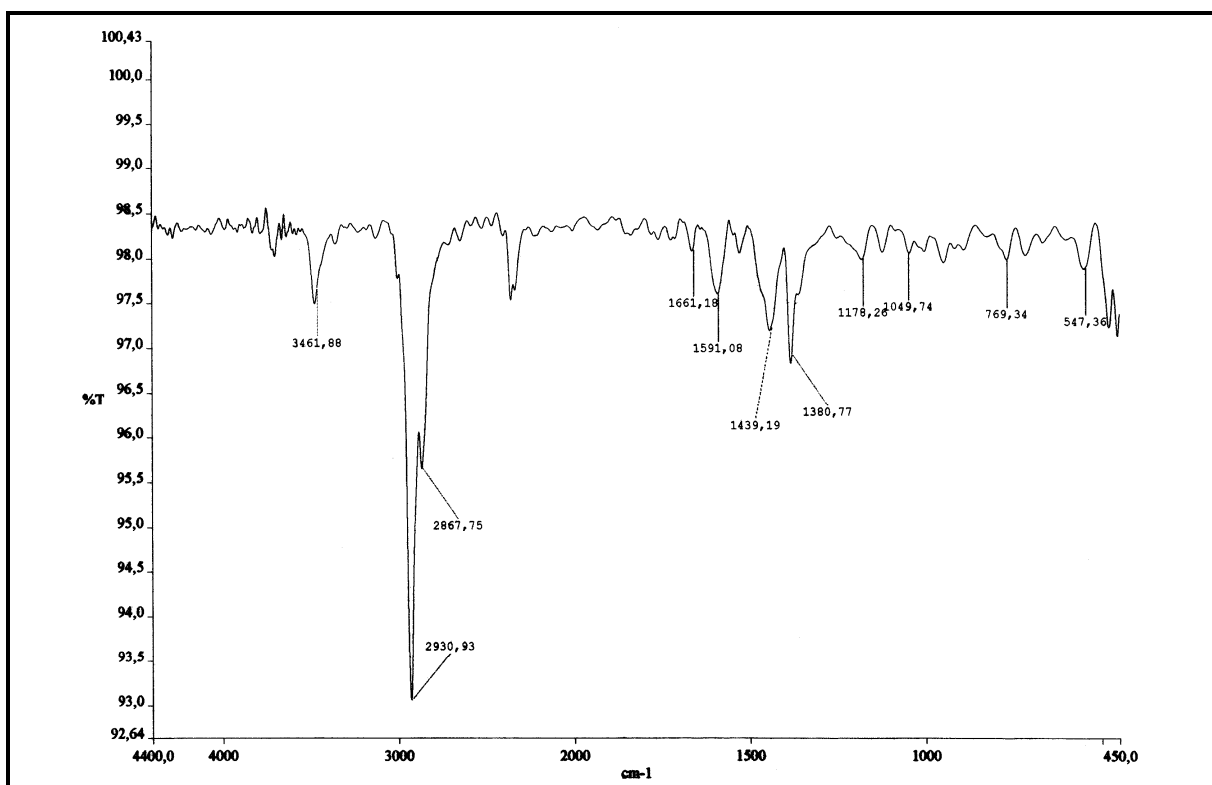


Figura 130. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBA-7 (207).

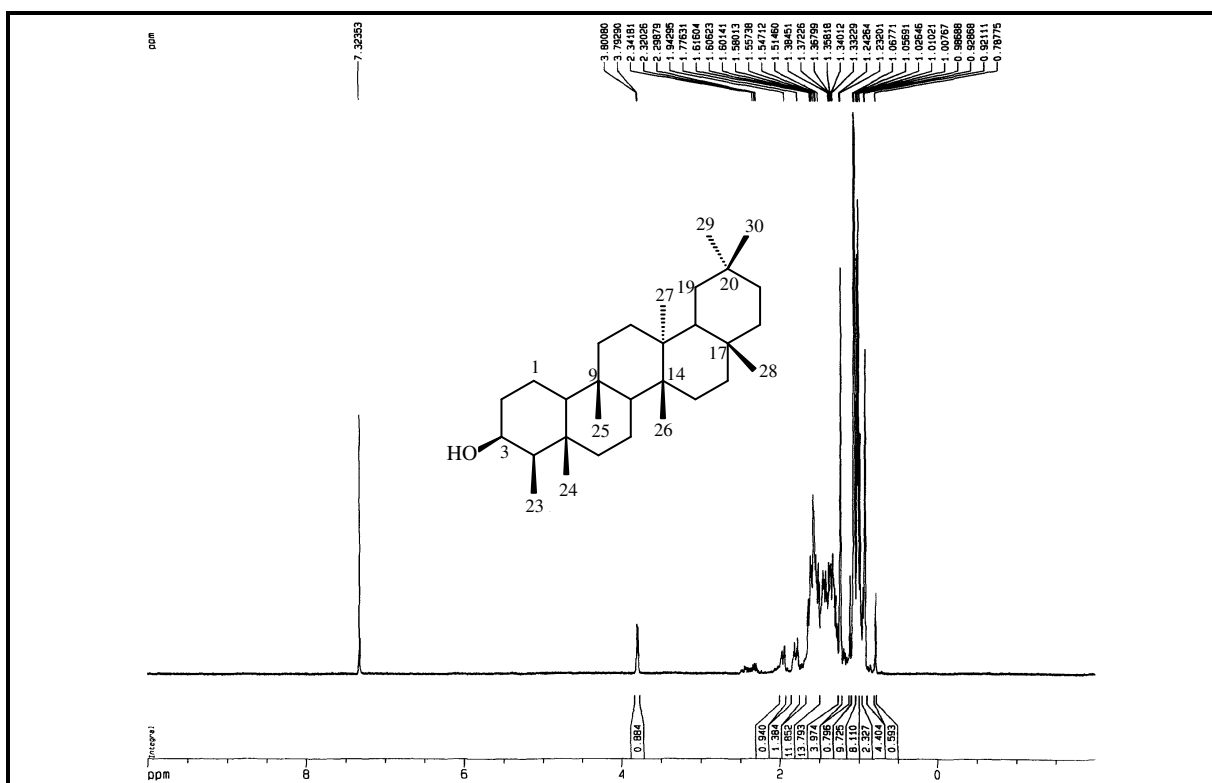


Figura 131. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) de EBA-7 (207).

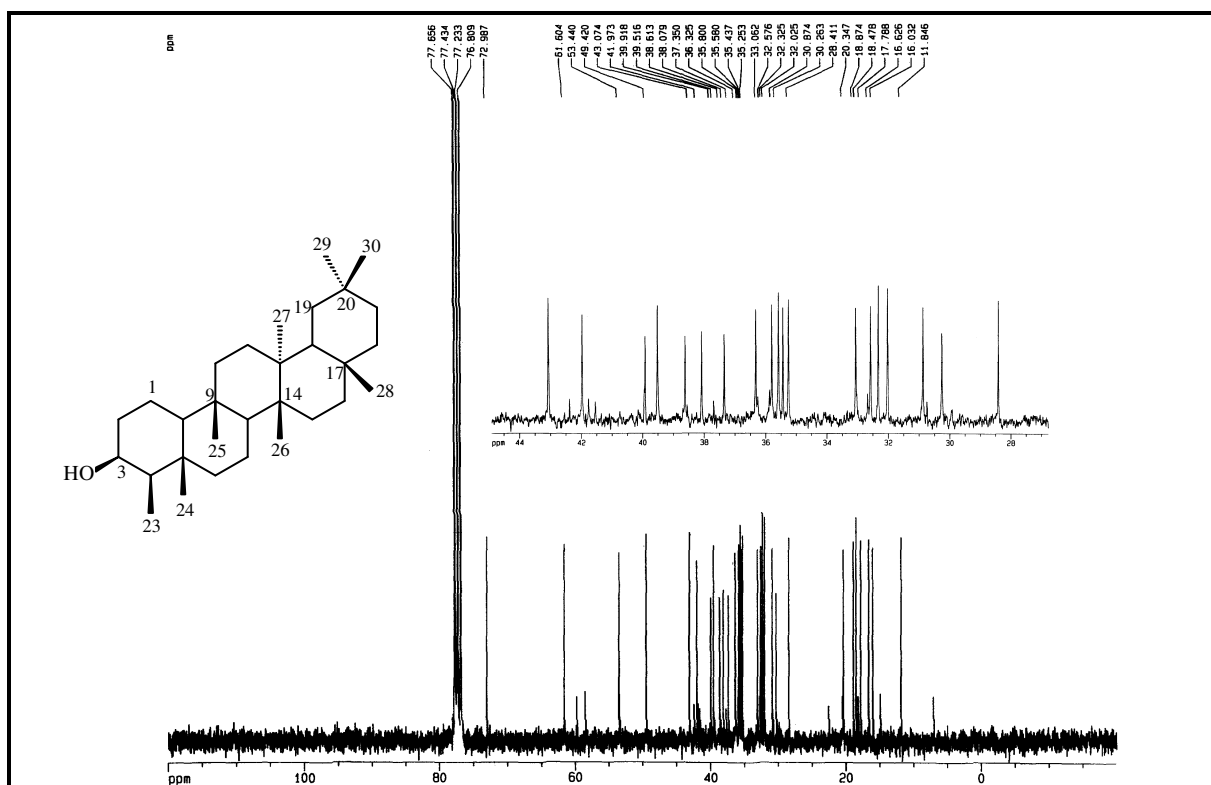


Figura 132. Espectro de RMN ^{13}C -BB (75 MHz, CDCl_3) de EBA-7 (207).

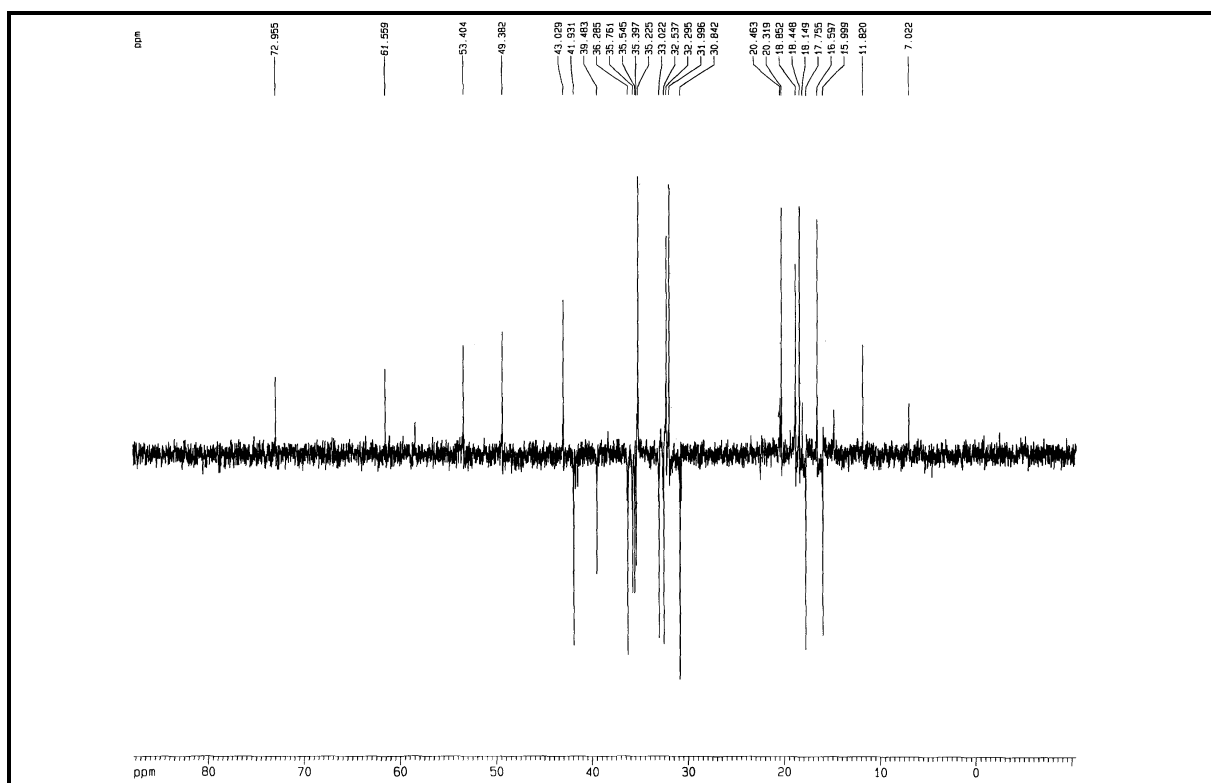


Figura 133. Espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135° (75 MHz, CDCl_3) de EBA-7 (207).

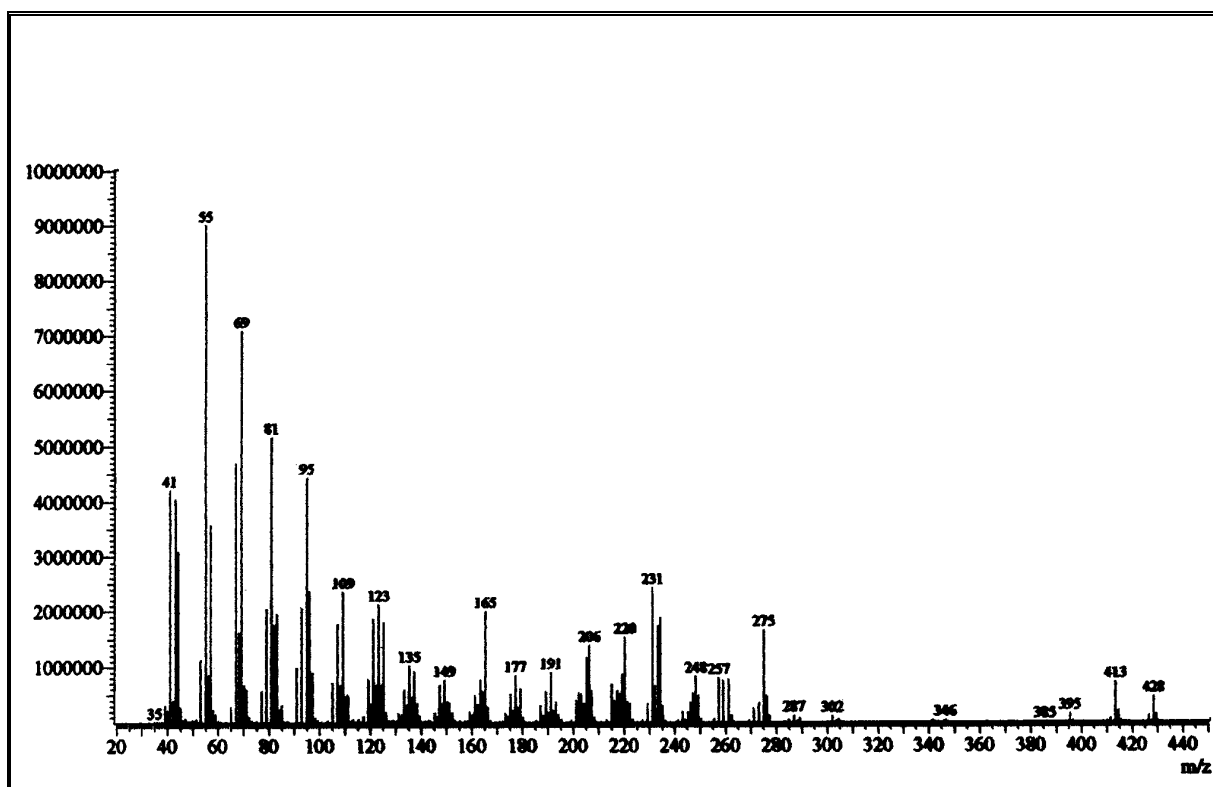


Figura 134. Espectro de massa de EBA-7 (207).

3.1.5 Determinação estrutural de EBA-8 (653)

EBA-8 foi isolado do extrato hexânico das raízes de *E. ballotaefolium* (item, 4.5.4, pág. 339, Fluxograma 6, pág. 342) e apresentou-se sob a forma de um sólido branco amorfo e com ponto de fusão na faixa de 117,7-120,0 °C.

O espectro de absorção na região do infravermelho (Fig. 136, pág. 196) apresentou uma banda em 3366 cm⁻¹ referente à deformação axial de ligação OH de álcoois, bandas em 2932 e 2862 cm⁻¹, características de deformação axial de C-H, bandas em 1703 e 1642 cm⁻¹, associadas à deformação axial de C=C de olefinas, e ainda absorções entre 1036 a 1187 relativas à deformação axial de ligação C-O de álcoois.

O espectro de RMN ¹³C-BB [75 MHz, CDCl₃] (Fig. 138, pág. 197) apresentou 30 linhas espectrais. Através da interpretação dos espectros de RMN ¹³C-BB e DEPT 135 (Fig. 139, pág. 197), foi possível determinar para a estrutura de EBA-8 a presença de seis carbonos metínicos, onze carbonos metilênicos e sete carbonos metílicos. A comparação dos espectros acima citados possibilitou identificar na estrutura de EBA-8 a presença de seis carbonos não-hidrogenados, como pode ser observado na Tabela 35, indicada abaixo.

Tabela 35. Padrão de hidrogenação determinado através da análise comparativa entre os espectros de RMN ¹³C-BB e DEPT 135° de EBA-8.

C	CH	CH ₂	CH ₃	Fórmula molecular
152,9	124,7	107,7	28,2	
131,6	79,2 (C-O) ^a	39,3	25,9	
49,7	56,1	35,6	17,9	
40,7	51,2	34,3	16,4	
39,2	45,5	31,6	16,1	
37,4	48,1	29,1	15,9	
		27,6	15,6	
		27,3		
		25,3		
		21,6		
		18,5		
6C	6CH	11CH₂	7CH₃	C₃₀H₅₀O

^aOxigênio pertencente a um grupo hidroxila

O sinal em δ_C 79,2 (CH) caracterizou um carbono oxigenado, os sinais em δ_C 152,9 (C) e 107,7 (CH₂) evidenciaram uma dupla ligação dissustituída e terminal enquanto os sinais em δ_C 131,6 (C) e δ_C 124,7 (CH) sugeriram uma dupla ligação trissustituída.

O espectro de RMN ¹H [300 MHz, CDCl₃] (Fig. 137, pág. 196) exibiu sinais em δ_H 5,15 (m), 4,76 (sl) e 4,72 (q, $J = 1,5$ Hz), referentes a hidrogênios ligados a carbonos de dupla os quais foram correlacionados no espectro de HMQC (Fig. 140, pág. 198), com os sinais de carbono em δ_C 124,7 (C-24) e 107,7 (C-21), respectivamente. Além destes, o sinal em δ_H 3,22 (1H, dd, $J = 10,8$ e $5,6$ Hz) mostrou correlação com o sinal em δ_C 79,2, relativo ao carbono carbinólico, enquanto os sinais correspondentes aos grupamentos metílicos δ_H 1,75 (sl), 1,68 (sl), 1,04 (s, 2 x CH₃), 0,91 (s), 0,92 (d, $J = 0,8$ Hz) e 0,83 (s), mostraram correlações com os sinais de carbono em δ_C 25,9, 17,9, 28,3 e 15,9, 16,4, 16,1, 15,5 respectivamente.

Através da análise do espectro de RMN bidimensional de correlação heteronuclear a mais de uma ligação – HMBC (Fig. 141, pág. 198) foi possível estabelecer com segurança uma dupla ligação entre os carbonos C-20 e C-21, através do acoplamento à longa distância (³ J_{CH}) entre os hidrogênios olefínicos δ_H 4,72 com o sinal de carbono em δ_C 25,1 (C-17). A segunda ligação dupla foi posicionada entre os carbonos C-24 e C-25, apoiada no acoplamento entre o hidrogênio olefínico H-24 com os carbonos dos grupos metilas em δ_C 17,9 (C-26) e 25,9 (C-27). Esta dedução foi ainda reforçada através do espectro de ¹H-¹H-COSY (Fig. 142, pág. 199), que revelou acoplamento entre os hidrogênios 2H-22/2H-23; H-22/H-21b e 2H-23/H-24.

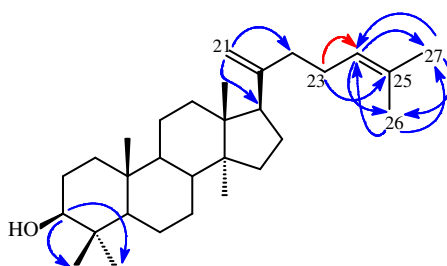
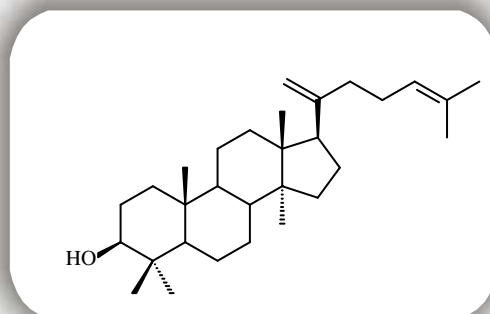


Figura 135. Acoplamentos a longa distância (¹H, ¹³C – HMBC) de EBA-8 (**653**).

O experimento HMBC foi de extrema importância, pois possibilitou determinar com segurança o deslocamento químico dos carbonos C-12, C-22, C-23, C-26 e C-27, uma vez que estes encontram-se trocados na literatura (Leong e Harrison, 1999).

O espectro de massa, obtido por impacto eletrônico a 70 eV (Fig. 143, pág. 199), forneceu o pico correspondente ao íon molecular $[M]^+$ em m/z 426 daltons e o pico base em m/z 69 (100%) referente a perda de C_5H_9 na molécula.

Com base na análise exposta acima, e comparação com dados de RMN ^{13}C registrados na literatura (Leong e Harrison, 1999), chegou-se à conclusão que EBA-8 tratava-se do triterpeno tetracíclico de esqueleto damarano de nome damara-20(21),24-dien-3 β -ol, que apesar de freqüente em plantas superiores não possui registro no gênero *Eupatorium*.

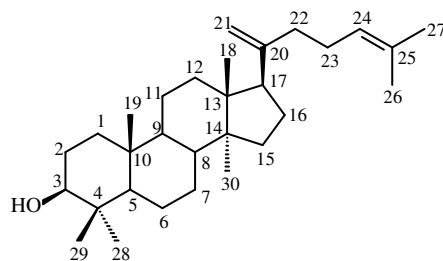


Damara-20(21),24-dien-3 β -ol

Tabela 36. Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^{13}C (CDCl_3) de EBA-8 (**653**).

C	HMQC		HMBC		Lit.*
	δ_{C}	δ_{H}	$^2J_{\text{C-H}}$	$^3J_{\text{C-H}}$	
1	39,3	1,75; 1,05		3H-19	39,1
2	27,6	1,68; 2,58			27,1
3	79,2	3,22 (dd, $J = 10,8$ e $5,6$)		3H-28; 3H-29	79,0
4	39,2	-	3H-28 3H-29		39,0
5	56,1	0,79; (d, $J = 11,9$ e $2,7$)		3H-19 3H-28; 3H-29	56,0
6	18,5	1,58; 1,48			18,3
7	35,7	1,62; 1,35		3H-30	35,5
8	40,7	-	3H-30	3H-18	40,5
9	51,2	1,37		3H-29; 3H-30	51,0
10	37,4	-	3H-19		37,3
11	21,6	1,58; 1,25			21,4
12	29,1	1,95; 1,45			27,5
13	45,5	1,72		3H-18	45,3
14	49,7	-	3H-18	3H-30	49,5
15	31,6	1,63; 1,18		3H-18	31,4
16	25,2	1,62; 1,15			25,0
17	48,1	2,22 (m)		2H-21	47,9
18	16,1	0,92 (d, $J = 0,8$)			15,7
19	16,4	0,91 (s)			16,0
20	152,9	-			152,8
21	107,7	4,76 (sl); 4,72 (q, $J = 1,5$)		H-17; 2H-22	107,5
22	34,3	2,02 (m)		2H-21	39,1
23	27,3	2,16 (m)			28,9
24	124,7	5,15 (m)		3H-26, 3H-27	124,5
25	131,6	-	3H-26 3H-27		131,4
26	17,9	1,68 (sl)		3H-27, H-24	25,7
27	25,9	1,75 (sl)		3H-26, H-24	17,7
28	28,2	1,04 (s)		H-3; 3H-29	28,0
29	15,6	0,85 (s)		H-3; 3H-28	15,4
30	15,9	1,04 (s)			16,2

*Deslocamentos químicos da literatura (Leong e Harrison, 1999). Constante de acoplamento (J) em Hz



EBA-8

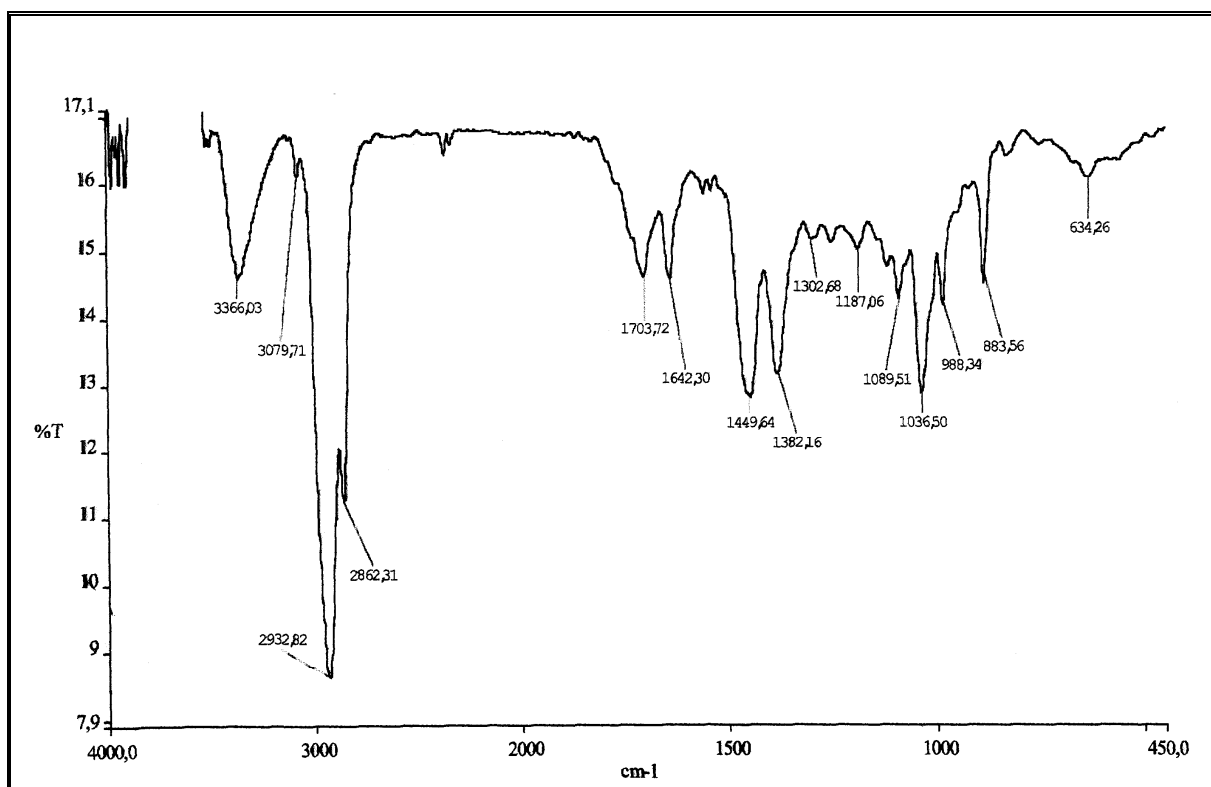


Figura 136. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBA-8 (653).

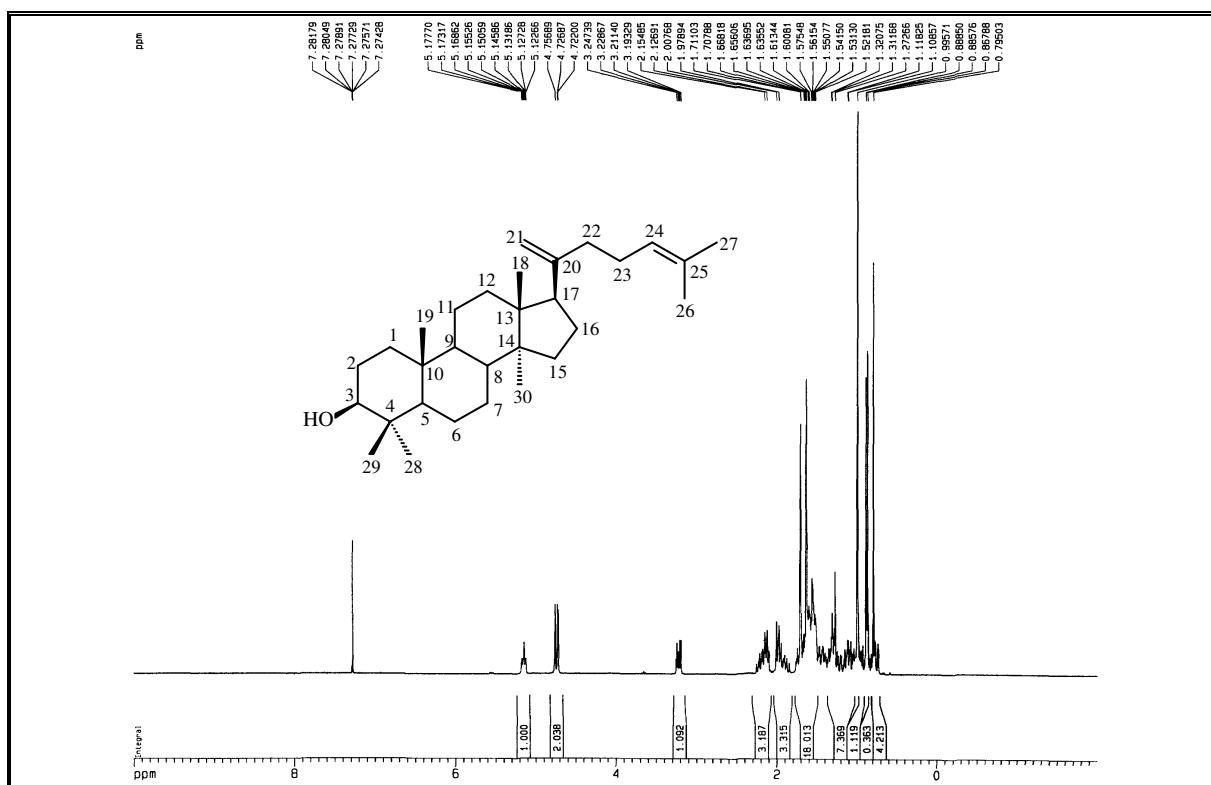


Figura 137. Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) de EBA-8 (653).

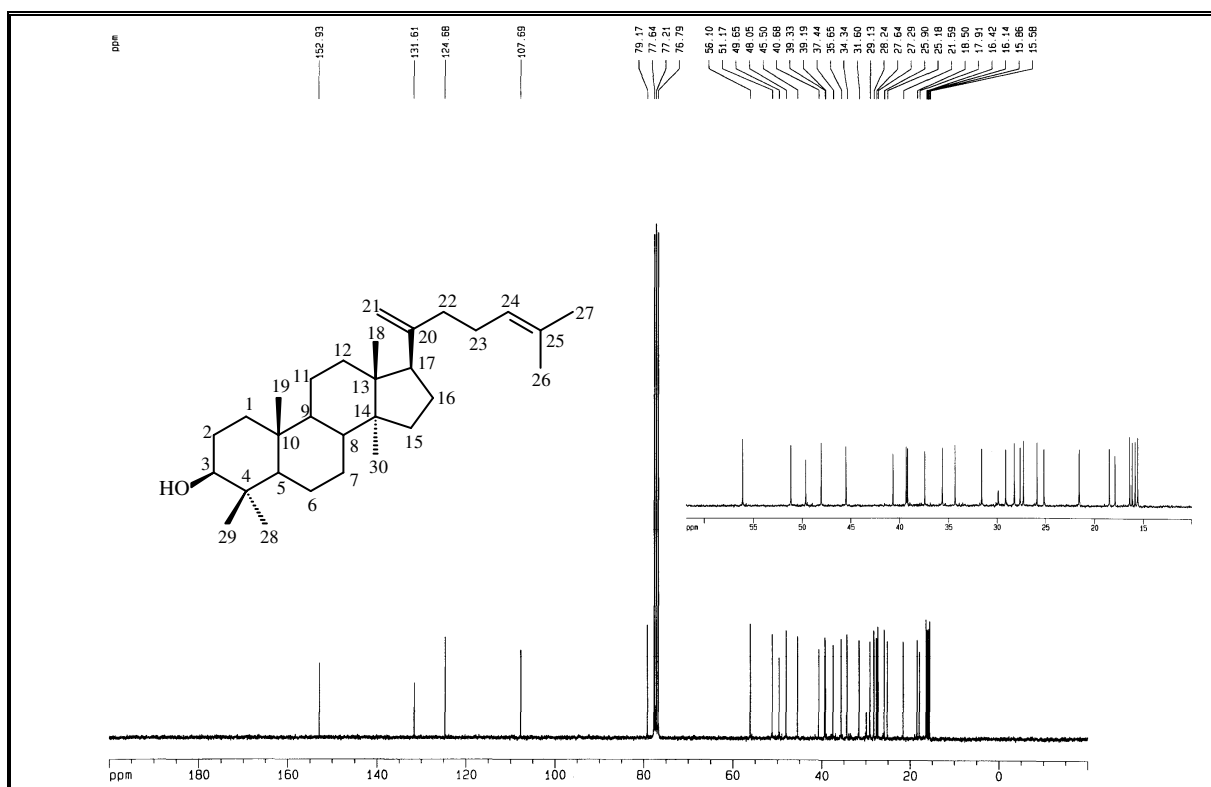


Figura 138. Espectro de RMN ^{13}C -BB (75 MHz, CDCl_3) de EBA-8 (653).

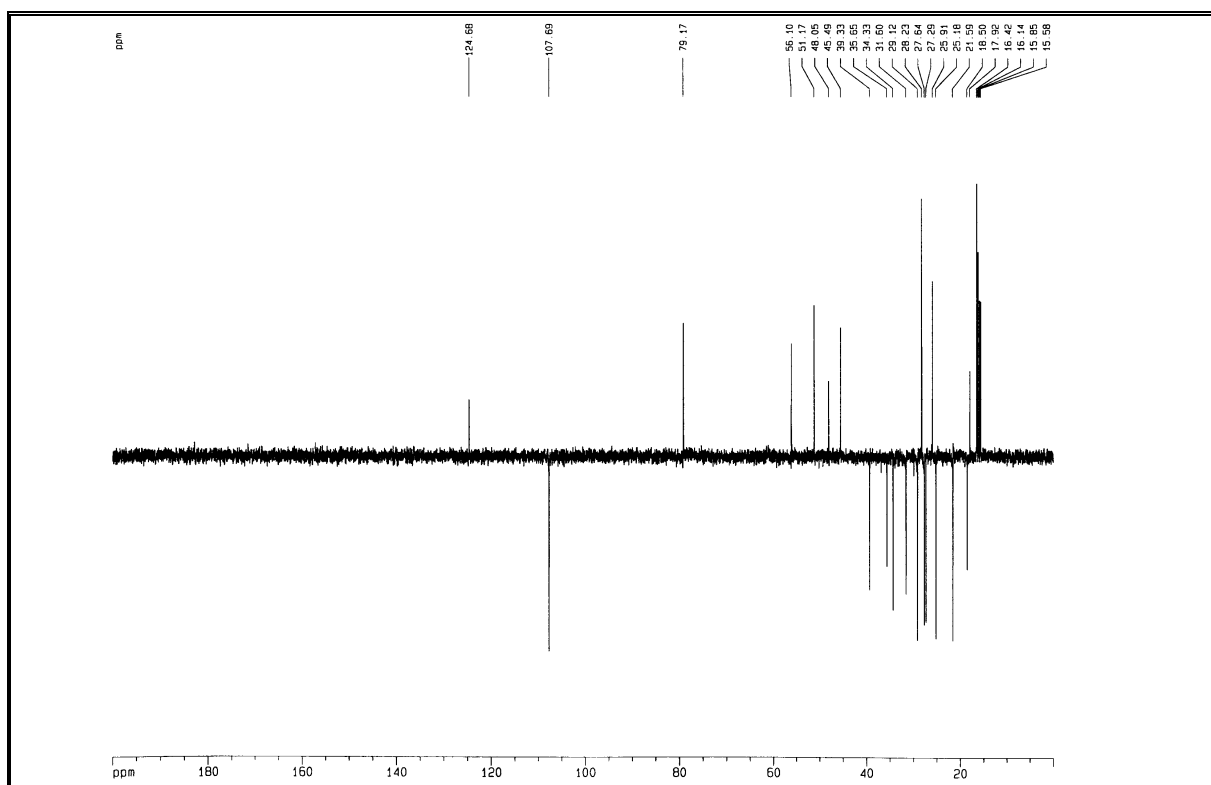


Figura 139. Espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135° (75 MHz, CDCl_3) de EBA-8 (653).

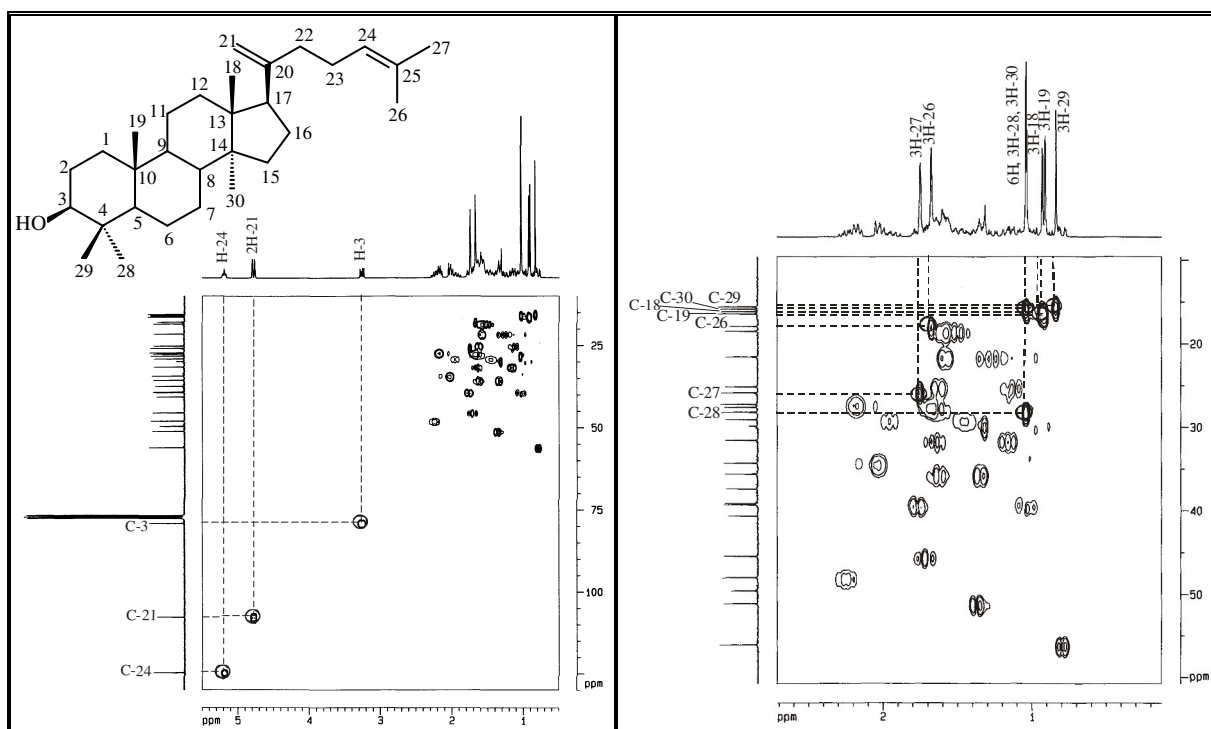


Figura 140. Espectro de RMN HMQC e expansão (300 e 75 MHz, CDCl_3) de EBA-8 (653).

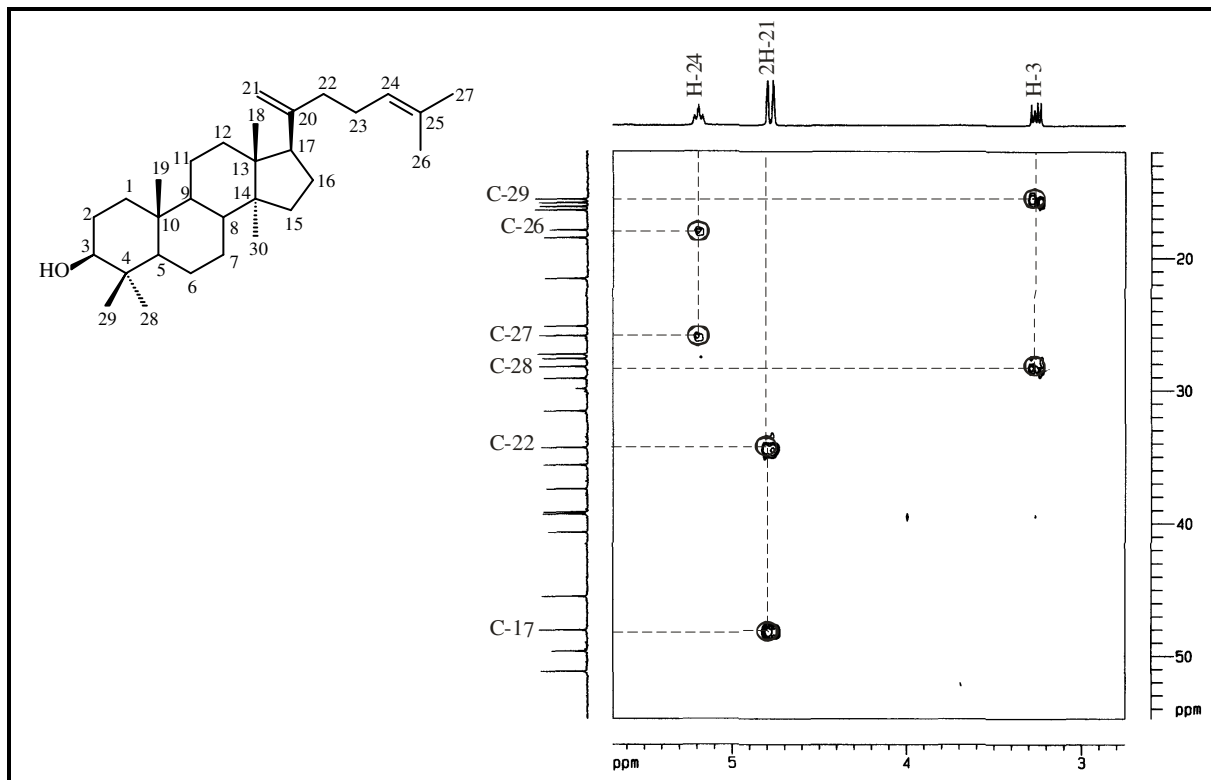


Figura 141. Espectro de RMN HMBC – expansão (300 e 75 MHz, CDCl_3) de EBA-8 (653).

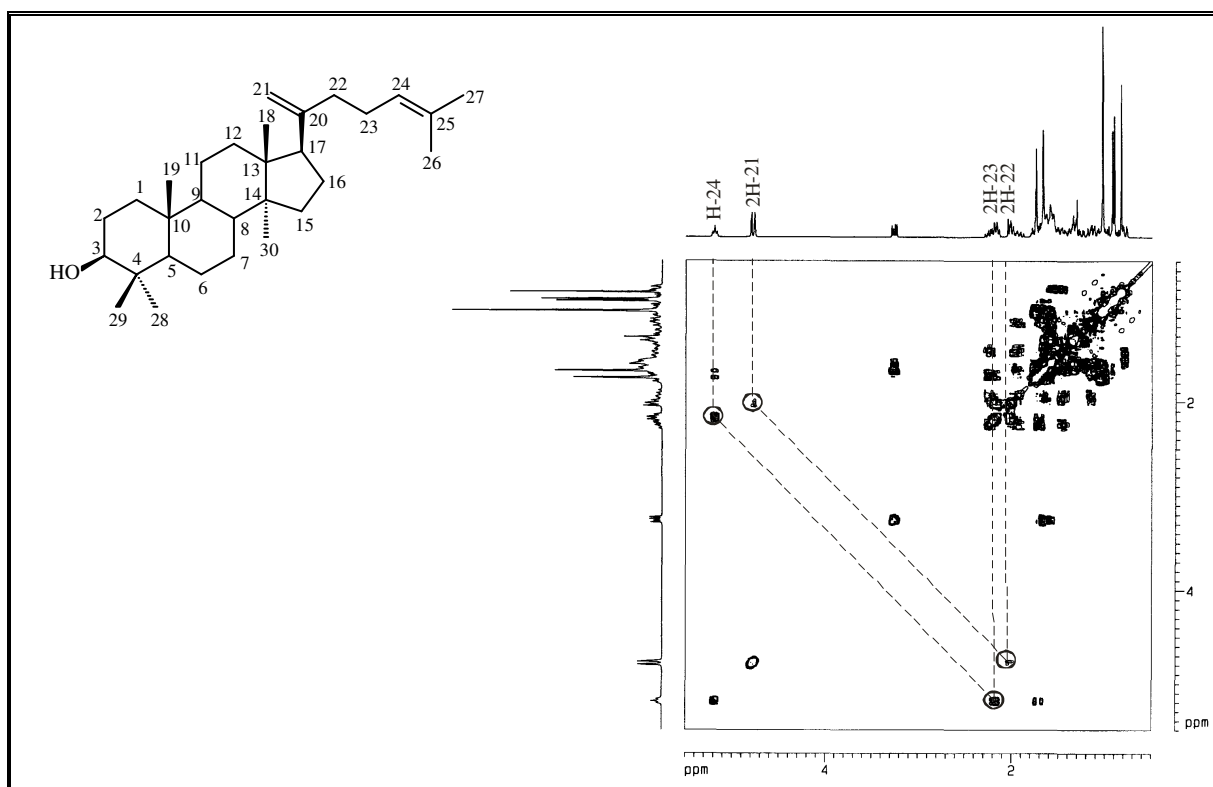


Figura 142. Espectro de RMN ^1H , ^1H -COSY (300 MHz) de EBA-8 (653).

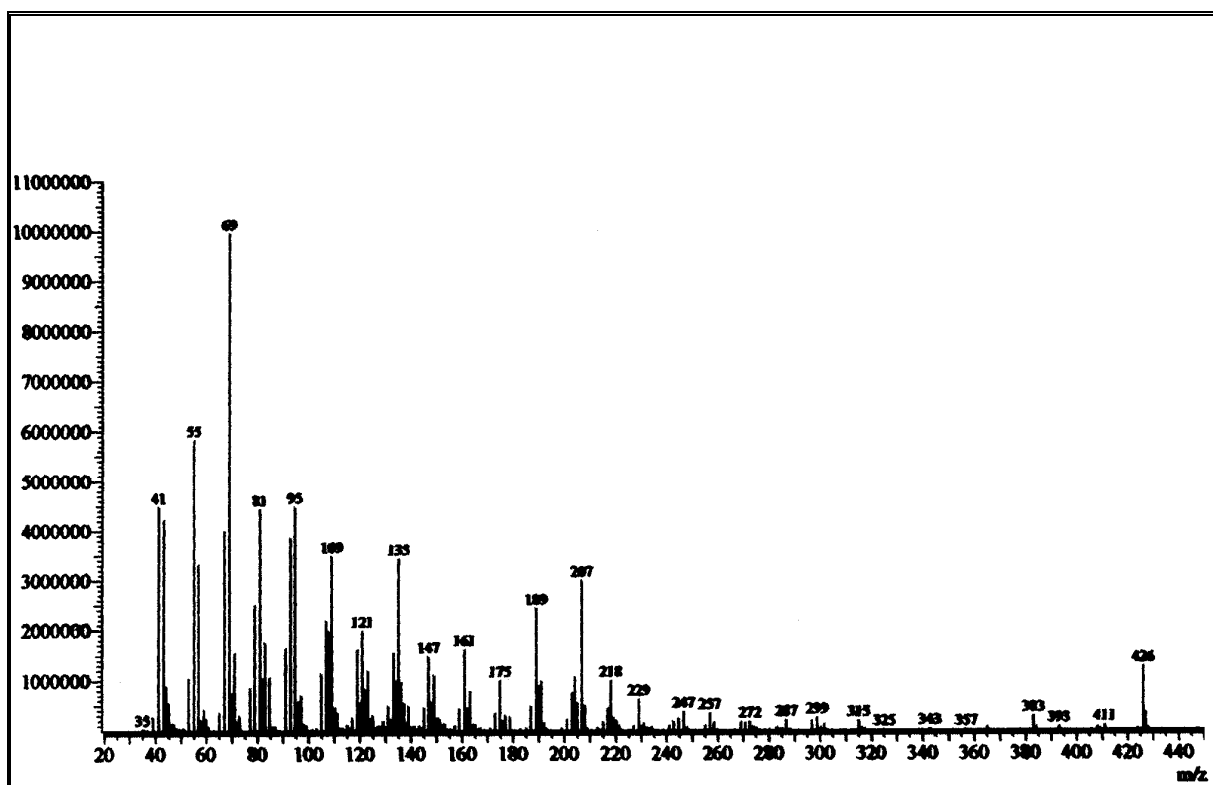


Figura 143. Espectro de massa de EBA-8 (653).

3.1.6 Determinação estrutural de EBE-3 (202 e 213)

O tratamento cromatográfico da fração CHCl_3 , obtida do extrato hexânico da parte aérea de *E. betonicaeforme* possibilitou o isolamento de um sólido branco amorfo, codificado de EBE-3 (item 4.6.2.4, pág. 346, Fluxograma 8, pág. 348).

O espectro de absorção na região do infravermelho (Fig. 144, pág. 202) apresentou uma banda em 3225 cm^{-1} , característica de grupo hidroxila, bandas em 2920 e 2848 cm^{-1} características de deformação axial de C-H, além da absorção em 1034 cm^{-1} referentes a deformação axial de ligação C-O.

Através da análise comparativa do espectro de RMN ^{13}C -BB [125 MHz, CDCl_3] (Fig. 146, pág. 203), e DEPT 135° (Fig. 147, pág. 203), foi possível observar a presença de doze grupos metínicos, dezenove grupos metilênicos, dezesseis grupos metilas e treze átomos de carbonos não-hidrogenados, sugerindo uma mistura triterpênica.

O espectro de RMN ^{13}C -BB mostrou a presença de quatro linhas espectrais na região de olefinas. A comparação dos deslocamentos químicos destes sinais com dados descritos na literatura (Mahato et al 1994), mostrou que tratava-se de uma mistura binária de triterpenos pertencentes às séries urs-12-eno e olean-12-eno. Esta afirmativa foi ainda evidenciada através dos deslocamentos químicos correspondentes ao carbono metínico CH-18, os quais mostraram diferenças marcantes. Por exemplo, na série oleanano o referido carbono é mais protegido devido ao efeito protetor provocado pelo grupo metila axial em C-20 que apresenta uma disposição γ gauche em relação ao C-18. O sinal espectral em $\delta_{\text{C}} 79,3$ é característico de carbono carbinólico, que de acordo com a intensidade pode ser atribuída a dois átomos de carbonos.

O espectro de RMN ^1H [500 MHz, CDCl_3] (Fig. 145, pág. 202) apresentou um conjunto de sinais na região de 0,8 a 2,0 revelando a natureza triterpênica da mistura, corroborando com o espectro de RMN ^{13}C . O sinal em $\delta_{\text{H}} 3,23$ (dd, $J = 10,9$ e $4,2$ Hz) foi associado ao átomo de hidrogênio pertencente ao carbono carbinólico, enquanto os sinais em 5,19 e 5,13, ambos na região de dupla ligação, foram associados aos hidrogênios olefínicos dos C-12 da mistura.

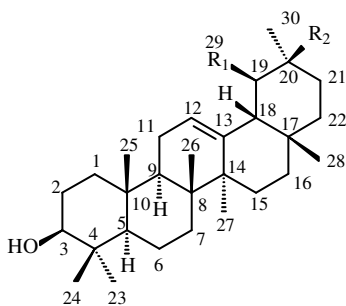
Com base nos dados discutidos acima e minuciosa comparação com deslocamentos químicos descritos na literatura (Mahato e Kundu, 1994), concluiu-se que EBE-3 tratava-se da

mistura binária dos triterpenos conhecidos como α -amirina e β -amirina, metabólitos secundários comuns em espécies de *Eupatorium*.

Tabela 37. Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^{13}C (CDCl_3) de EBE-3 (202 e 213).

C	EBE-3 (213)	α -amirina Lit.*	EBE-3 (202)	β -amirina Lit.*
	δ_{C}	δ_{C}	δ_{C}	δ_{C}
1	39,0	38,7	38,8	38,7
2	27,5	27,2	27,5	27,3
3	79,3	78,3	79,3	79,0
4	40,0	38,7	40,2	38,8
5	55,4	55,2	55,4	55,3
6	18,6	18,3	18,6	18,5
7	32,9	32,9	31,3	32,8
8	40,0	40,0	40,2	38,8
9	47,9	47,7	47,9	47,7
10	37,1	36,9	37,2	37,6
11	23,6	23,3	23,8	23,6
12	124,6	124,3	121,9	121,8
13	139,8	139,3	145,4	145,1
14	42,3	42,0	41,9	41,8
15	28,5	28,7	26,4	26,2
16	26,8	26,6	27,2	27,0
17	33,9	33,7	32,7	32,5
18	59,3	58,9	47,5	47,4
19	39,9	39,6	47,0	46,9
20	39,8	39,6	31,3	31,1
21	31,5	31,2	34,9	34,8
22	41,7	41,5	37,4	37,2
23	28,3	28,1	28,6	28,2
24	15,9	15,6	15,7	15,5
25	15,8	15,6	15,8	15,6
26	17,0	16,8	17,1	16,9
27	23,5	23,3	26,2	26,0
28	28,3	28,1	28,9	28,4
29	17,7	17,4	33,6	33,3
30	21,6	21,3	23,9	23,7

*Deslocamentos químicos da literatura (Mahato e Kundu, 1994); 19 CH e 20 CH = α -amirina
19 CH_2 e 20 C = β -amirina



$\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{H}$ 3 β -Hidroxi-urs-12-eno (α -amirina)

$\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$ 3 β -Hidroxi-olean-12-eno (β -amirina)

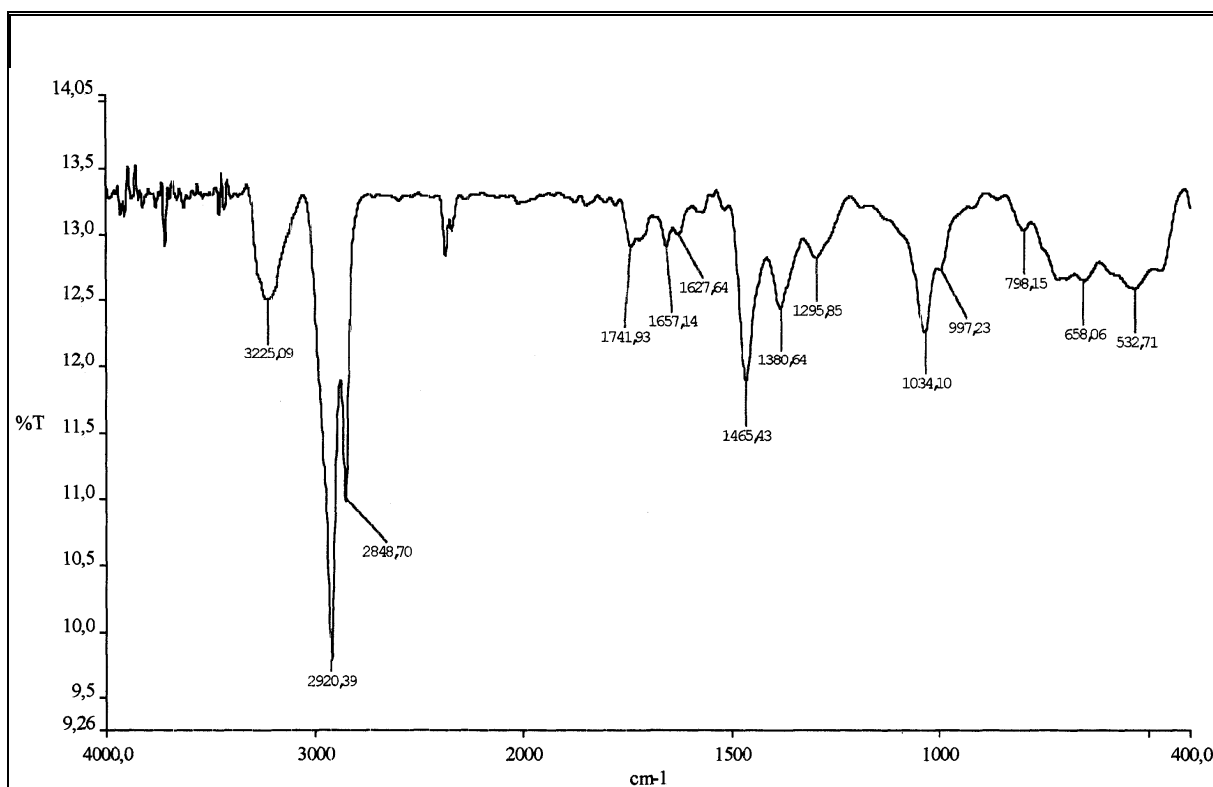


Figura 144. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBE-3 (202 e 213).

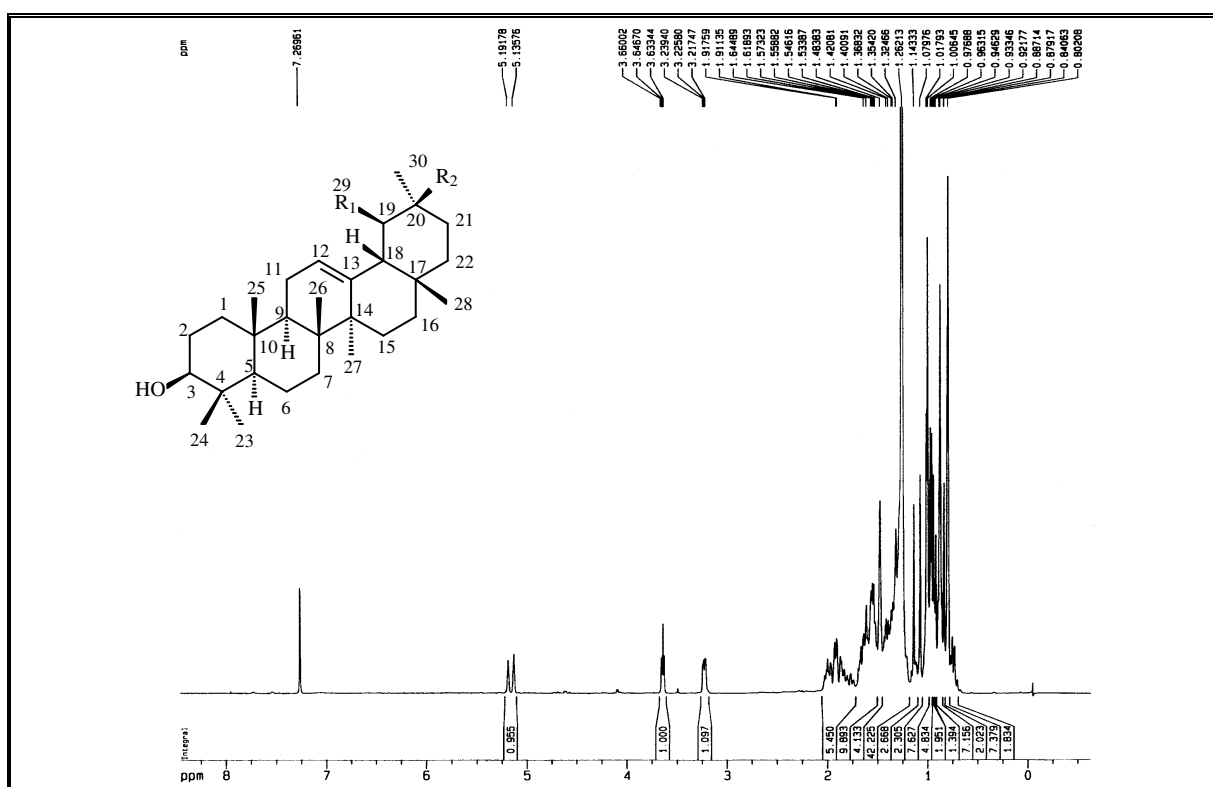


Figura 145. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de EBE-3 (202 e 213).

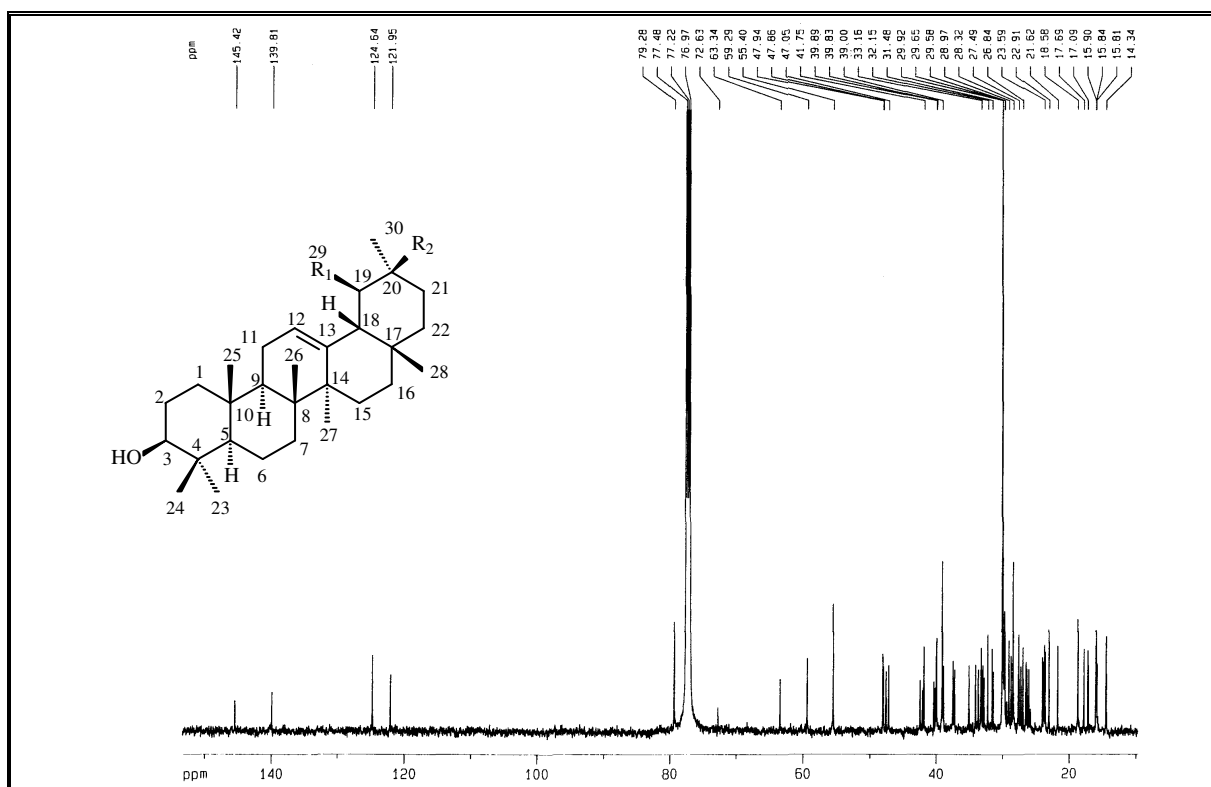


Figura 146. Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, CDCl_3) de EBE-3 (202 e 213).

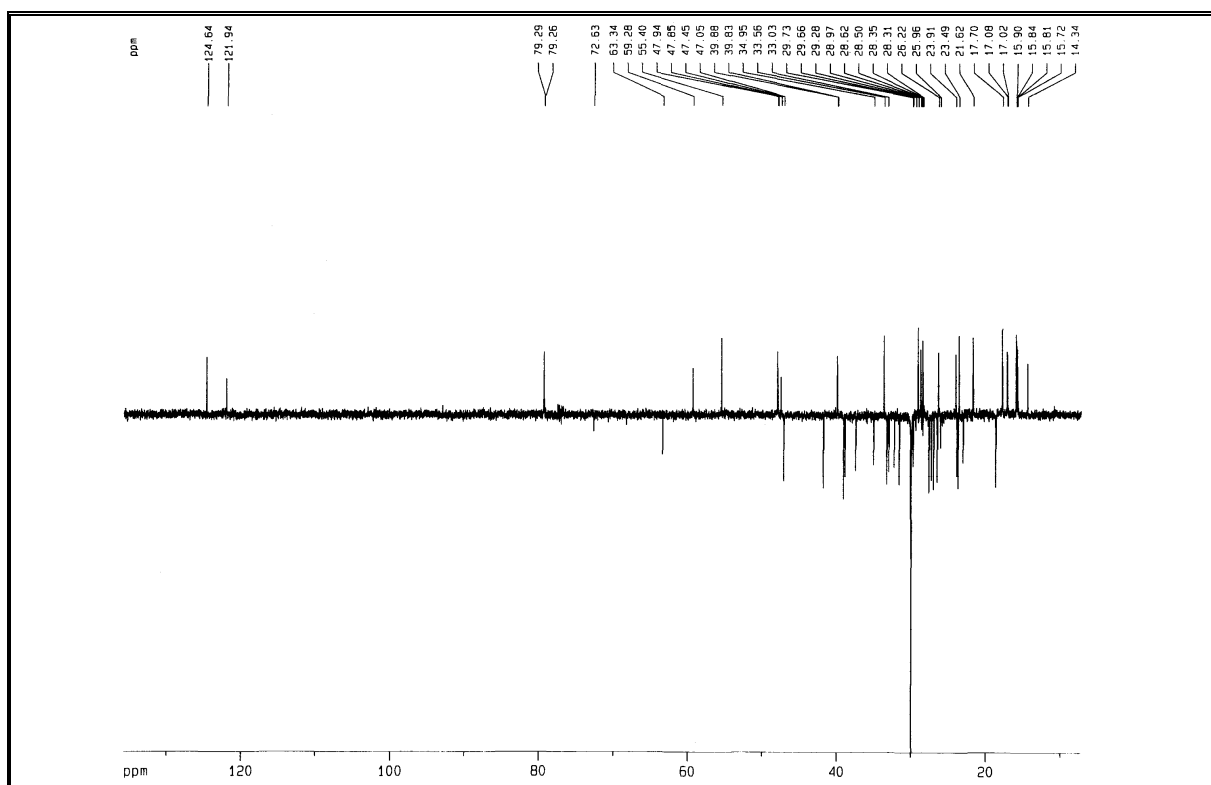


Figura 147. Espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de EBE-3 (202 e 213).

3.2 Elucidação estrutural dos flavonóides

3.2.1 Determinação estrutural de EBA-4 (348)

A substância codificada de EBA-4 foi isolada da fração CHCl_3 do extrato EtOH da parte aérea de *E. ballotaefolium* (item 4.5.3.1 pág. 336, Fluxograma 5, pág. 338), sob a forma de um sólido amarelo, com ponto de fusão na faixa de 259,2-259,7 °C.

O espectro de absorção na região do infravermelho (Fig. 148, pág. 207) apresentou uma banda em 3403 cm^{-1} característica de deformação axial de ligação O-H de álcool e/ou fenol; uma banda em 1655 cm^{-1} , associada à deformação axial de ligação C=O, de carbonila conjugada; bandas na faixa de 1610 a 1460 cm^{-1} , referentes à vibração de deformação axial de ligação C=C_{arom}, além de absorções na faixa de 1276 a 1088 cm^{-1} , característica de deformação axial de ligação C-O.

O espectro de RMN ^{13}C -BB [125 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$] (Fig. 150, pág. 208) apresentou linhas espectrais correspondentes a quinze átomos de carbono, todos com hibridação sp^2 , e um único sinal de carbono com hibridação sp^3 . A análise comparativa entre os espectros BB e DEPT 135° (Fig. 151, pág. 208) revelou a presença de 5 carbonos metínicos e um carbono metílico ligado a átomo de oxigênio, característico de metoxila (δ_{C} 59,0). Por subtração dos espectros, constatou-se a presença de dez carbonos não-hidrogenados, dos quais o sinal em δ_{C} 182,0 é compatível com uma carbonila de cetona envolvida em conjugação, enquanto os sinais em δ_{C} 157,3; 152,8; 152,4; 130,7; 145,7 e 149,7 são consistentes com carbonos ligados a átomos de oxigênios, como sumarizado na Tabela 38, pág. 205.

A fórmula molecular $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_7$ para EBA-4 foi deduzida através da análise dos espectros de RMN ^{13}C (Tabela 39, pág. 206) e do espectro de massa obtido por impacto eletrônico a 70 eV (Fig. 153, pág. 209) o qual forneceu o pico correspondente ao íon molecular $[\text{M}]^{\dagger}$ em m/z 316 daltons.

O espectro de RMN ^1H [500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$] (Fig. 149, pág. 207) apresentou um sinal em δ_{H} 13,1 (s) característico de um hidrogênio de hidroxila envolvida em ligação de hidrogênio. Na região de hidrogênios aromáticos observou-se a presença de um dubleto em δ_{H} 6,89 com constante de acoplamento de ($J = 8,0\text{ Hz}$) compatível com acoplamento *orto*, um dubleto em δ_{H} 7,41 ($J = 8,0\text{ Hz}$) e três singletos em δ_{H} 6,55; 6,66 e 7,39.

O espectro de correlação heteronuclear ^1H - ^{13}C a uma ligação – HMQC (Fig. 152, pág. 209) permitiu associar com segurança os sinais de todos os hidrogênios a seus respectivos carbonos, conforme descrito na Tabela 39, pág 206.

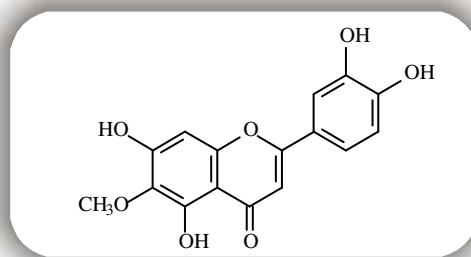
Tabela 38. Padrão de hidrogenação determinado através da análise comparativa entre os espectros de RMN ^{13}C -BB e DEPT 135° de EBA-4.

C	CH	CH ₃	Fórmula molecular
182,0 (C=O)	118,9	59,9 (C-O) ^c	
163,9 (C-O) ^a	116,0		
157,3 (C-O) ^b	113,4		
152,8 (C-O) ^b	102,4		
152,4	94,1		
149,7 (C-O) ^b			
145,7 (C-O) ^b			
131,3			
121,6			
104,1			
10C	5CH	1CH₃	C₁₆H₁₂O₇

a – um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbonos sp²; b - oxigênio pertencente a grupos hidroxilas de fenol (C_{arom} – OH); c - oxigênio pertencente a grupo metoxila ligado a carbono aromático (C_{arom} – OCH₃)

Os dados espectrais discutidos são compatíveis com a estrutura de um flavonóide pentassubstituído.

Através de comparação dos deslocamentos químicos de RMN ^{13}C da substância analisada com aqueles registrados na literatura (Agrawal, 1989), chegou-se à conclusão que EBA-4 tratava-se do composto 5,7,3',4'-tetra-hidroxi-6-metoxiflavona denominada de nepetina, um metabólito secundário comum em espécies deste gênero. Vale ressaltar que esta substância foi submetida a testes de citotoxicidade, apresentando uma pequena atividade contra células tumorais de câncer de cólon, mama, pele e leucemia (Militão, et al., 2004).

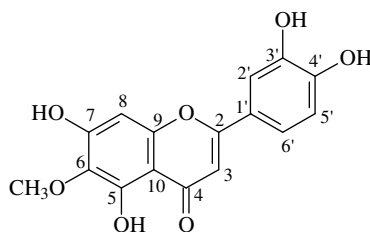


3',4',5,7-Tetra-hidroxi-6-metoxiflavona
(Nepetina)

Tabela 39. Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^{13}C (DMSO- d_6) de EBA-4 (**348**).

C	HMQC		Lit.*
	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}
2	163,9	-	164,8
3	102,4	6,66 (s)	102,6
4	182,0	-	182,4
5	152,8	-	153,1
6	131,3	-	131,4
7	157,3	-	157,6
8	94,1	6,55 (s)	94,4
9	152,4	-	152,7
10	104,1	-	104,4
1'	121,6	-	121,9
2'	113,4	7,39 (s)	113,6
3'	145,7	-	146,0
4'	149,7	-	150,0
5'	116,0	6,89 (d, $J = 8,0$)	116,0
6'	118,9	7,41 (d, $J = 8,0$)	119,3
OCH ₃	59,9	3,75 (s)	-
OH	-	13,1 (s)	-

*Deslocamentos químicos da literatura (Agrawal, 1989). Constante de acoplamento (J) em Hz



EBA-4

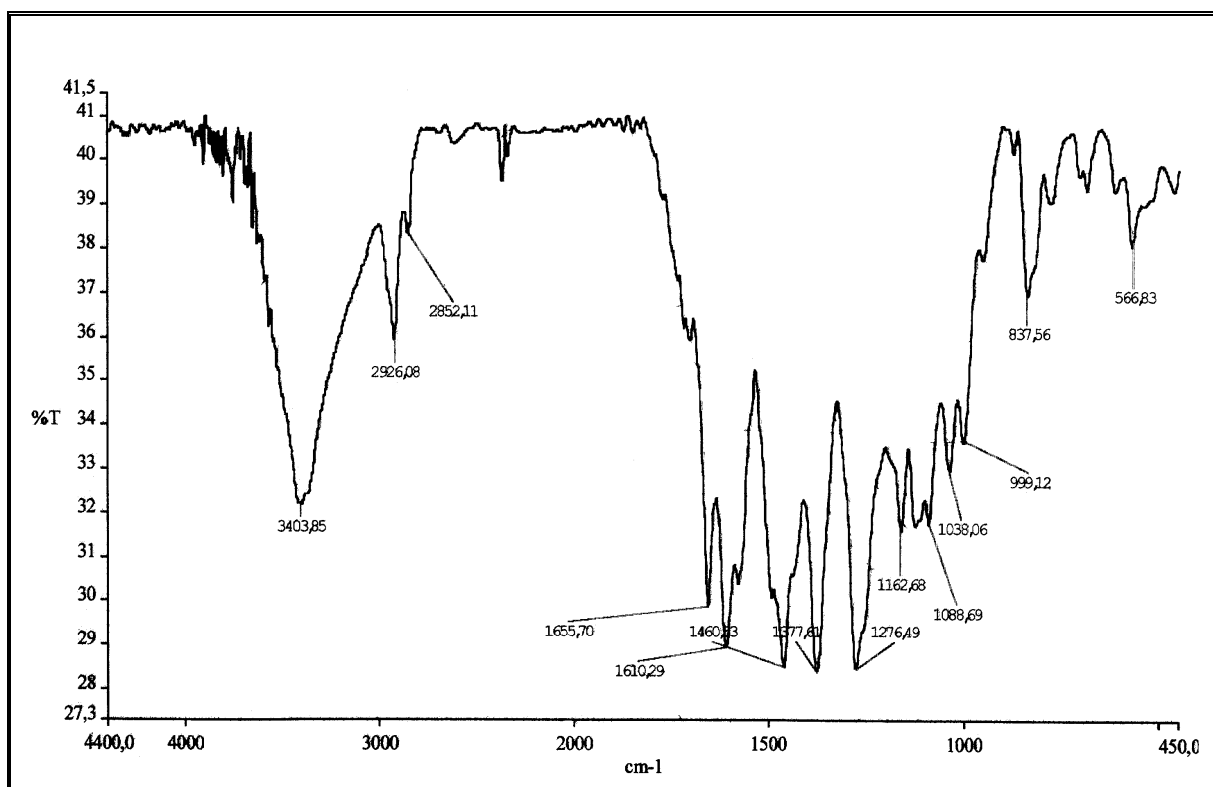


Figura 148. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBA-4 (348).

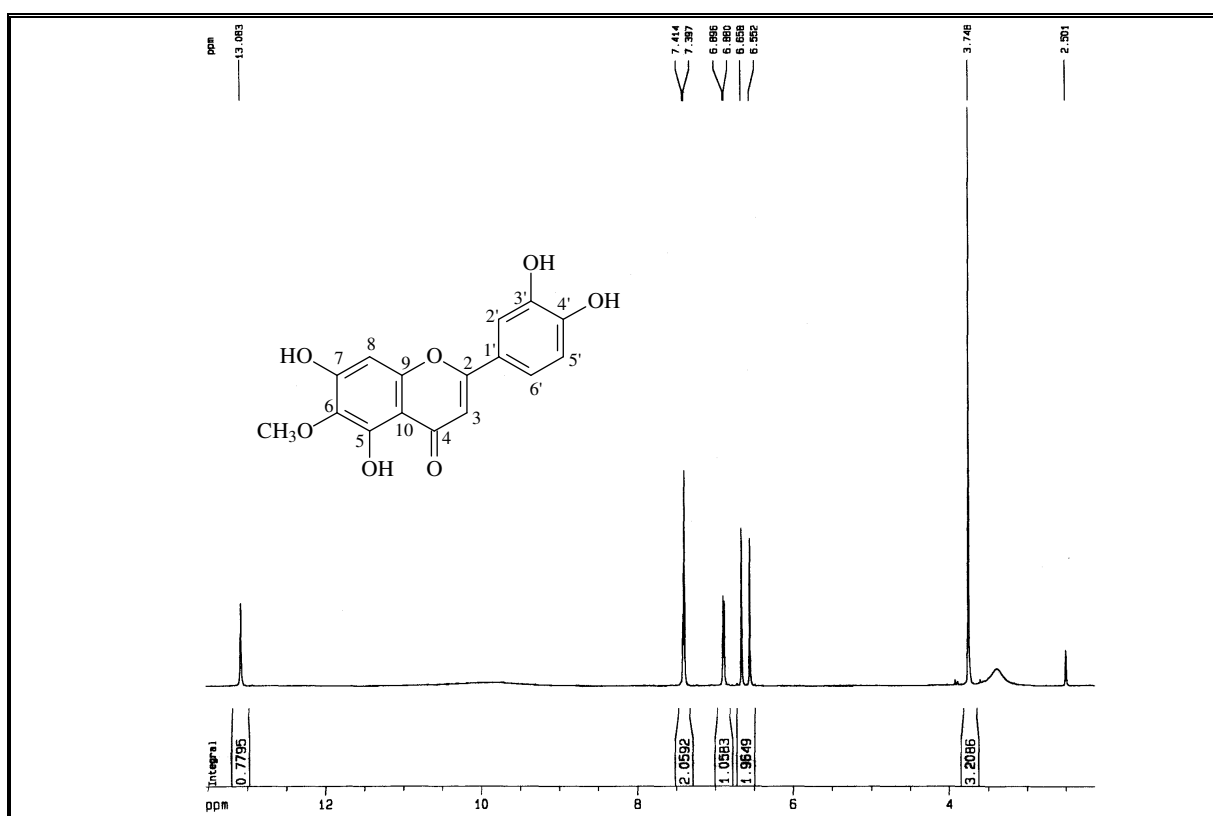


Figura 149. Espectro de RMN ¹H (500 MHz, DMSO-d₆) de EBA-4 (348).

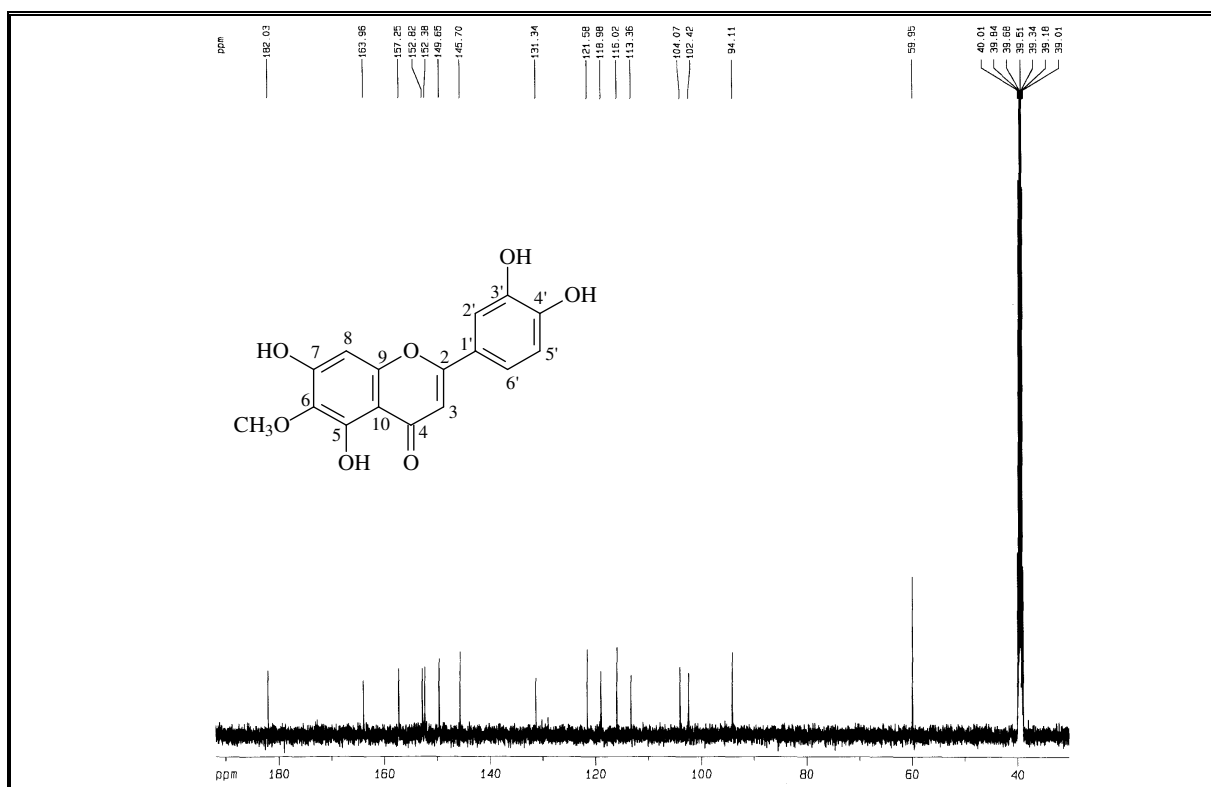


Figura 150. Espectro de RMN ¹³C-BB (125 MHz, DMSO-d₆) de EBA-4 (348).

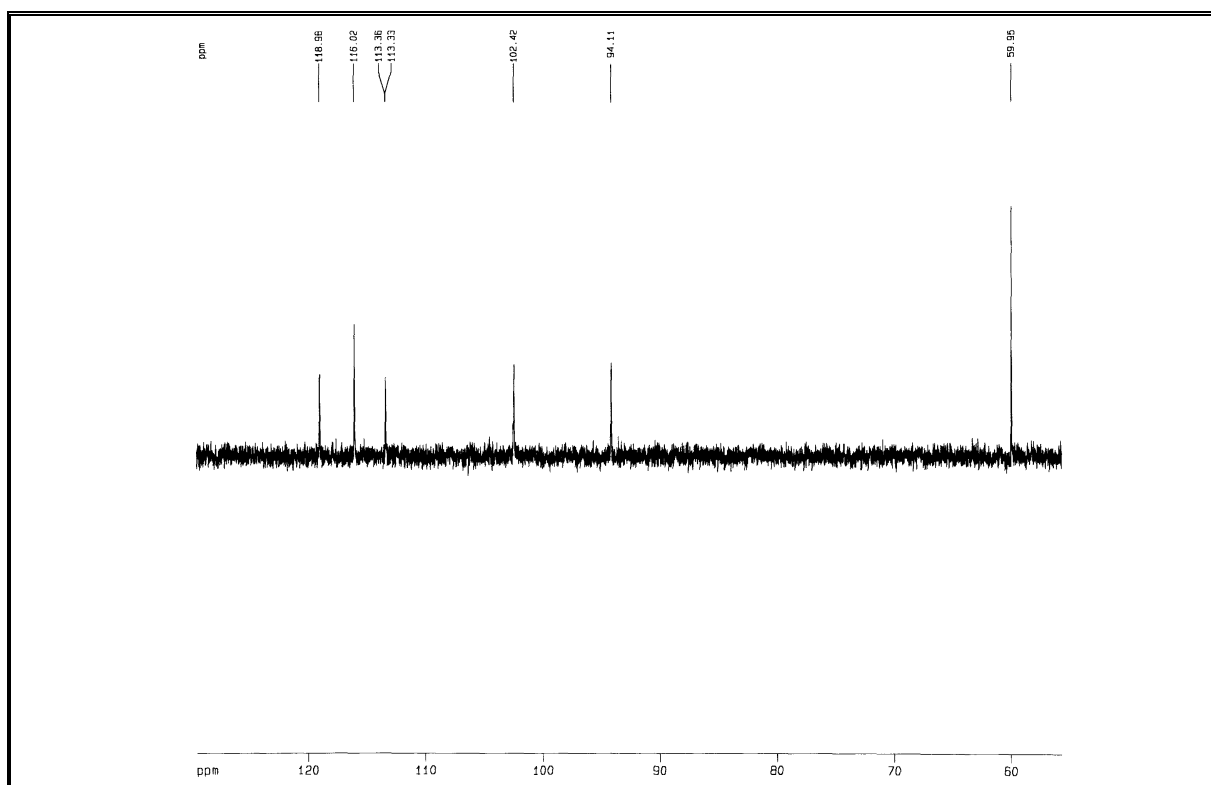


Figura 151. Espectro de RMN ¹³C – DEPT – 135° (125 MHz, DMSO-d₆) de EBA-4 (348).

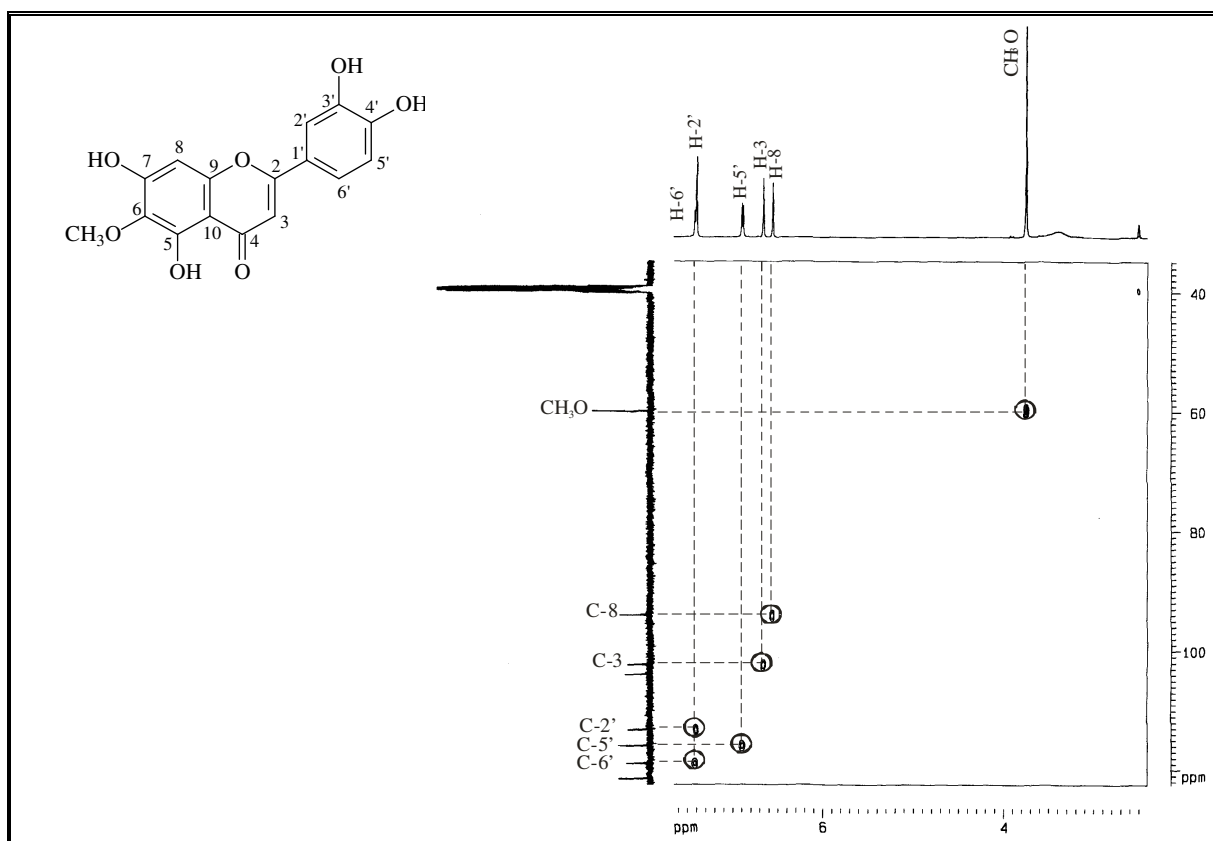


Figura 152. Espectro de RMN HMQC (500 e 125 MHz, DMSO-d₆) de EBA-4 (348).

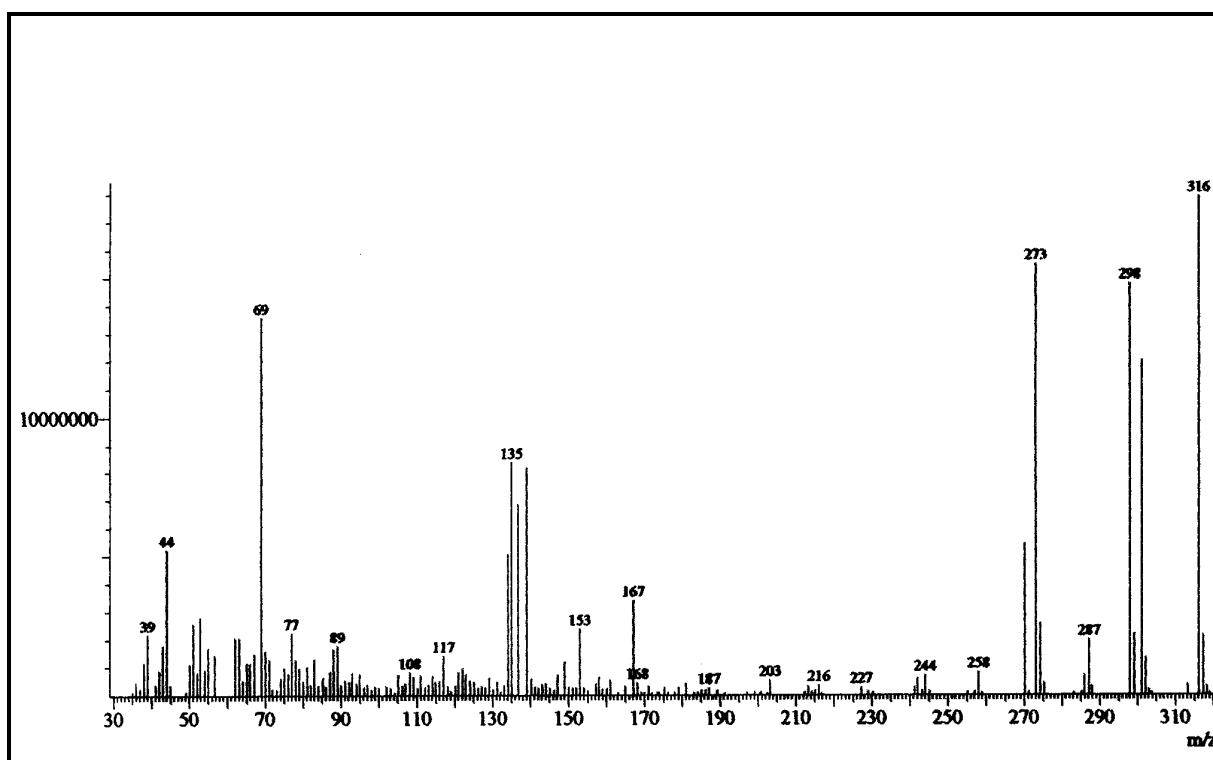


Figura 153. Espectro de massa de EBA-4 (348).

3.2.2 Determinação estrutural de EBE-10 (396)

EBE-10 foi isolada da fração CH_2Cl_2 do extrato EtOH das flores de *E. betonicaeforme* (item 4.6.4.1, pág. 354, Fluxograma 9, pág. 356), sob a forma de um sólido amarelo, com ponto de fusão na faixa de 195,7-196,1 °C.

O espectro de massa obtido por impacto eletrônico a 70 eV (Fig. 161, pág. 217) forneceu o pico correspondente ao íon molecular $[\text{M}]^{\ddagger}$ em m/z 300 daltons, confirmando a fórmula molecular $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$ deduzida através dos espectros de RMN ^{13}C conforme dispostos na Tabela 40).

O espectro de RMN ^{13}C -BB [125 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$] (Fig. 157, pág. 215) exibiu quatorze linhas espectrais, das quais duas se apresentaram com maior intensidade (δ_{C} 130,7 e δ_{C} 116,5), sugerindo a presença de dois carbonos equivalentes para cada uma das linhas espectrais. Esta hipótese ficou evidente através do espectro HMQC, onde observou-se a correlação destes sinais de carbono com os sinais de hidrogênio em δ_{H} 8,18 e 7,03, cada um com integração para dois átomos de hidrogênios.

Análise comparativa entre os espectros BB e DEPT 135° (Fig. 158, pág. 215) revelou a presença de 4 carbonos metínicos, além de um carbono metílico ligado a átomo de oxigênio (δ_{C} 59,0), característico de metoxila e nove carbonos não-hidrogenados, todos com hibridação sp^2 , conforme Tabela 40, indicada abaixo.

Tabela 40. Padrão de hidrogenação determinado através da análise comparativa entre os espectros de RMN ^{13}C -BB e DEPT 135° de EBE-10.

C	CH	CH ₃	Fórmula molecular
176,8 (C=O)	130,7	56,6 (C-O) ^d	
166,8	130,7		
162,1 (C-O) ^a	116,5		
160,4 (C-O) ^a	116,5		
157,9	98,5		
147,5 (C-O) ^b	92,9		
137,0 (C-O) ^c			
123,4			
104,9			
9C	6CH	1CH₃	C₁₆H₁₂O₆

a – oxigênio pertencente a grupos hidroxilas de fenol ($\text{C}_{\text{arom}} - \text{OH}$); b – um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbonos sp^2 ; c – oxigênio pertencente a grupo hidroxila ligado a carbono sp^2 ; d – oxigênio pertencente a grupo metoxila ligado a carbono aromático ($\text{C}_{\text{arom}} - \text{OCH}_3$).

Destes, o sinal em δ_C 176,8 é compatível com uma carbonila de cetona em conjugação, confirmada pela absorção em 1656 cm^{-1} no espectro de infravermelho (Fig. 155 pág. 214). Os sinais em δ_C 147,5; 137,0; 162,1; 166,8; 157,9 e 160,4 são consistentes com carbonos ligados a átomos de oxigênio (Tabela 40, pág. 210).

O espectro de infravermelho, atesta também que EBE-10 é uma substância fenólica ($\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}$ $1614\text{-}1505\text{ cm}^{-1}$; banda larga em 3464 cm^{-1}). Esta afirmativa foi corroborada pelos espectros de RMN ^{13}C , que evidenciaram uma substância de esqueleto flavonoídico.

O espectro de RMN ^1H [500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$] (Fig. 156, pág. 214) apresentou um sinal em δ_H 12,1 (s) característico de um hidrogênio de hidroxila quelada. Na região de hidrogênios aromáticos observou-se a presença de dois dubletos, um em δ_H 8,18 e outro em 7,03, ambos apresentando constante de acoplamento ($J = 8,8\text{ Hz}$), característico de acoplamento *orto*. A disposição destes sinais sugere um sistema aromático *p*-substituído e os valores de integração indicam que cada um destes, representam dois átomos de hidrogênios equivalentes. Esta dedução foi confirmada através do espectro de HMQC (Fig. 159, pág. 216), o qual revelou as correlações entre os sinais de carbono e hidrogênio δ_C/δ_H em 116,5/7,03 (2H) e 130,7/8,18 (2H). Ainda no espectro de RMN ^1H , observou-se os sinais em δ_H 6,32 ($J = 2,0\text{ Hz}$) e δ_H 6,70 ($J = 2,0\text{ Hz}$), que pelos valores das constantes de acoplamento, indicam que estes hidrogênios estão *meta* posicionados.

Considerando todos os dados espectroscópicos descritos, foi possível sugerir um esqueleto flavonoídico, como já mencionado acima, para EBE-10; mais especificamente um flavonol tetrassubstituído. A posição da metoxila foi determinada com base no experimento HMBC (Fig. 160, pág. 216), o qual mostrou acoplamento entre os hidrogênios do grupo metila em δ_H 3,93 (s) com o carbono em δ_C 166,8 (C-7). Um grupo hidroxila foi posicionado no carbono C-5 (anel A), justificando assim a presença de uma hidroxila quelada e o acoplamento em *meta* para os sinais correspondentes aos hidrogênios H-6 e H-8. Um segundo grupo hidroxila foi ligado ao carbono C-4', explicitando a equivalência entre os átomos de carbono e hidrogênio das posições 2'/6' e 3'/5', enquanto o terceiro grupo hidroxila foi posicionado em C-3, (δ_C 137,0) justificando a desproteção deste sinal de carbono, em relação a EBA-4 (δ_C 102,4). As atribuições dos deslocamentos químicos foram apoiadas nos dados obtidos dos espectros HMQC e HMBC.

A Figura 154 resume os principais acoplamentos à longa distância observados no experimento HMBC.

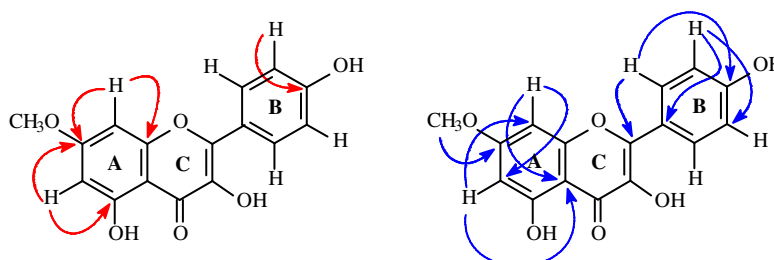
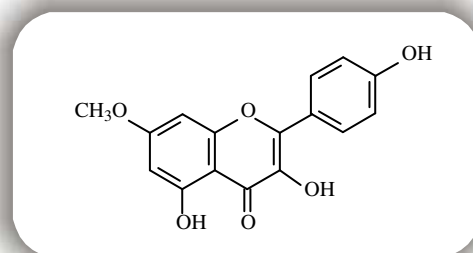


Figura 154. Principais acoplamentos a longa distância (^1H , ^{13}C – HMBC) observados para EBE-10 (**396**).

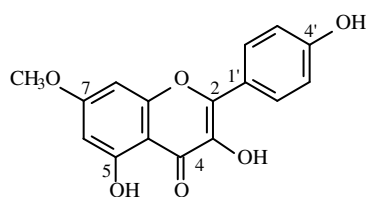
Conforme os dados obtidos nos espectros de IV, RMN e comparação com dados registrados na literatura (Agrawal, 1989) chegou-se à conclusão de que EBE-10 trata-se do flavonol denominado de 3,5,4'-tri-hidroxi-7-metoxiflavona usualmente conhecido como ramnocitrina, um flavonóide já reportado anteriormente em outras espécies do gênero *Eupatorium* (Lopes, 1979).



3,4',5-Tri-hidroxi-7-metoxiflavona
(Ramnocitrina)

Tabela 41. Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^1H e ^{13}C (CHCl_3) de EBE-10 (**396**).

C	HMQC		HMBC	
	δ_{C}	δ_{H}	$^2J_{\text{C-H}}$	$^3J_{\text{C-H}}$
2	147,5	-	-	H-2'
3	137,0	-	-	-
4	176,8	-	-	-
5	162,1	-	H-6	-
6	98,5	6,32 (d, $J = 2,0$)	-	H-8
7	166,8	-	H-6 H-8	3H (CH_3O)
8	92,9	6,70 (d, $J = 2,0$)	-	H-6
9	157,9	-	H-8	-
10	104,9	-	-	H-6 H-8
1'	123,4	-	-	H-3'
2'	130,7	8,18 (d, $J = 8,8$)	-	-
3'	116,5	7,03 (d, $J = 8,8$)	-	-
4'	160,4	-	H-3'	H-2'
5'	116,5	7,03 (d, $J = 8,8$)	-	H-3'
6'	130,7	8,18 (d, $J = 8,8$)	-	-
OCH_3	55,9	3,93 (s)	-	-

Constante de acoplamento (J) em Hz

EBE-10

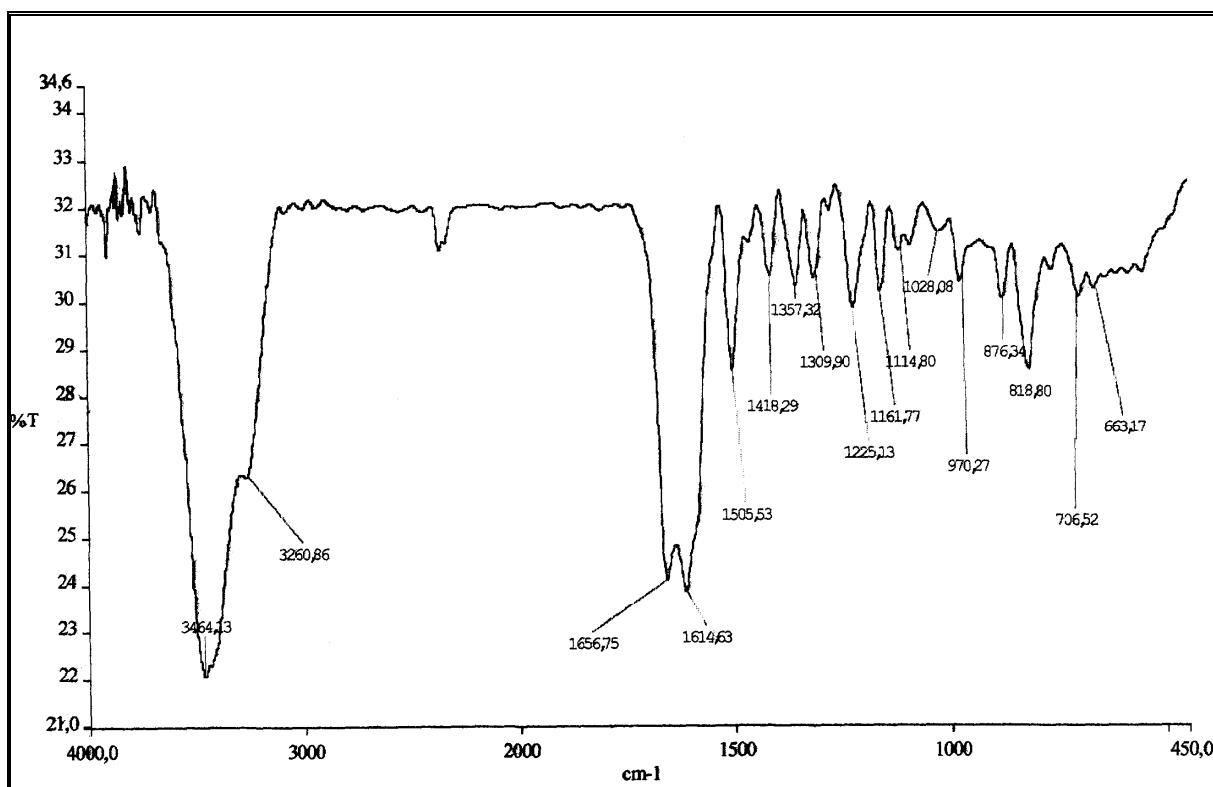


Figura 155. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBE-10 (396).

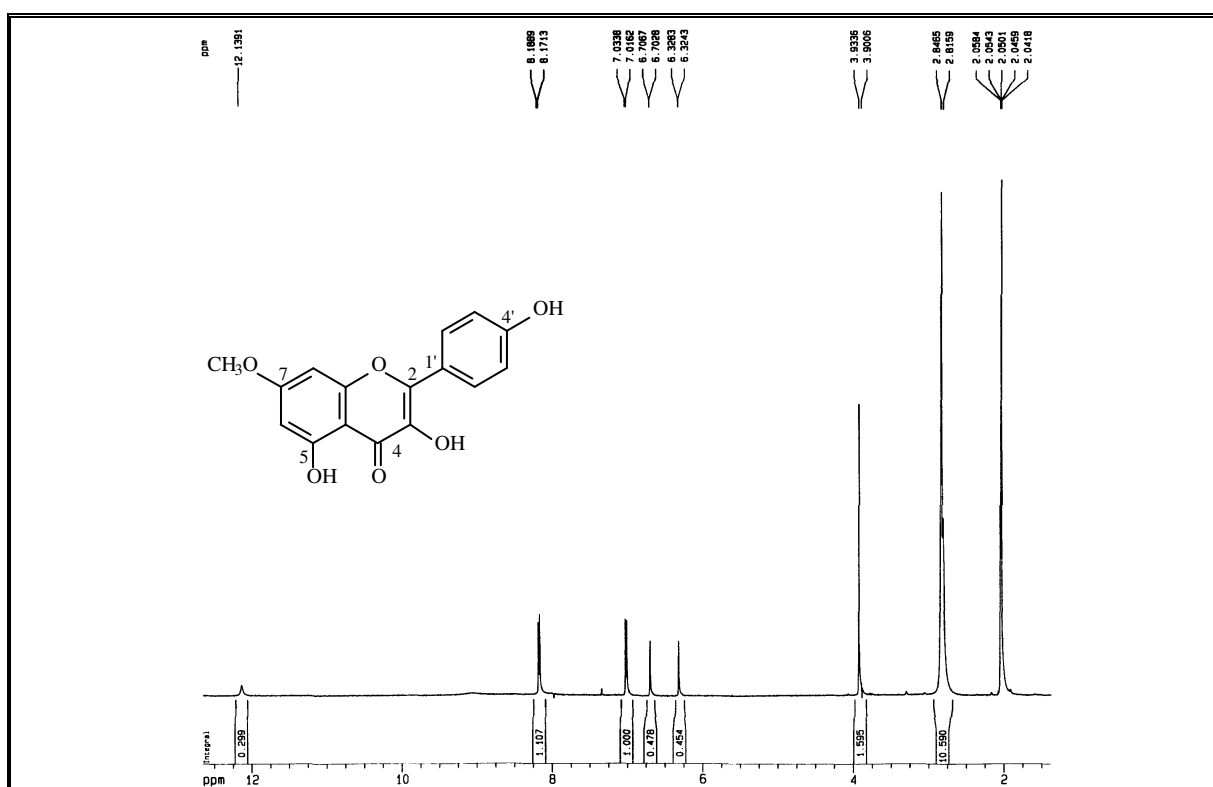


Figura 156. Espectro de RMN ¹H (500 MHz, (CD₃)₂CO) de EBE-10 (396).

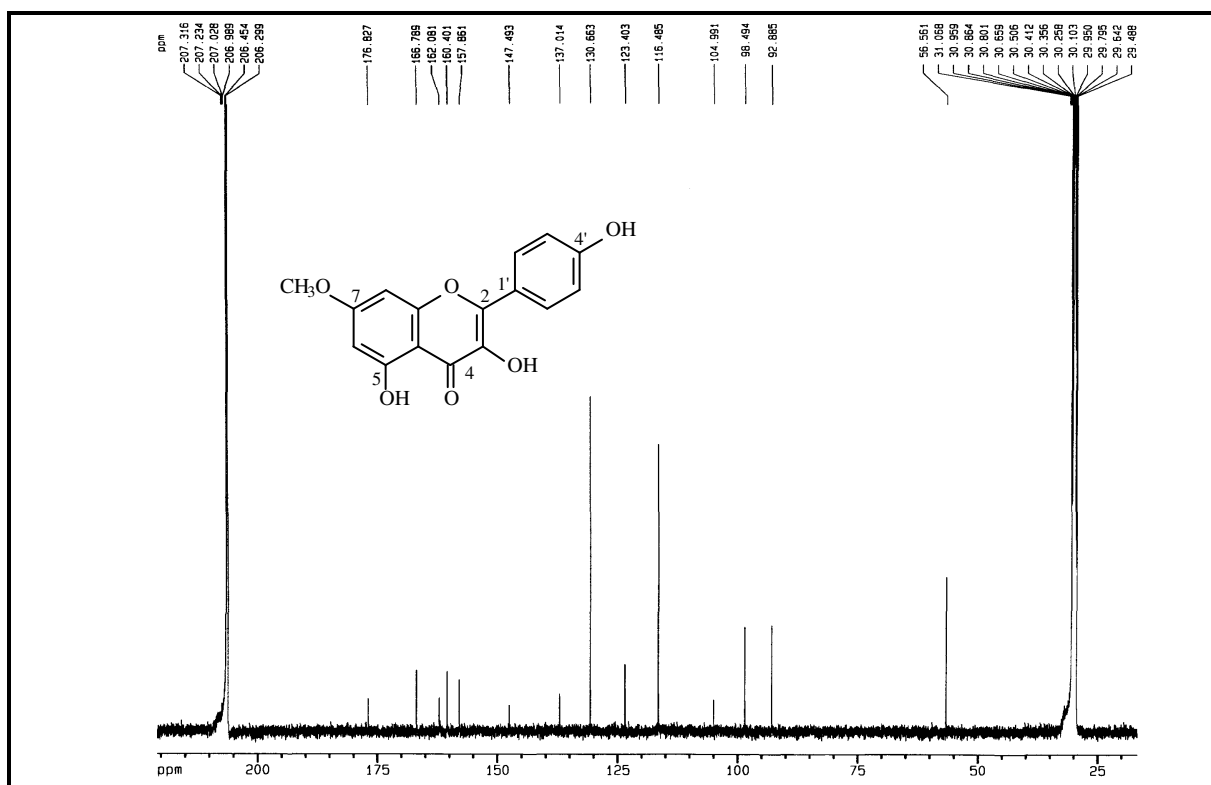


Figura 157. Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) de EBE-10 (396).

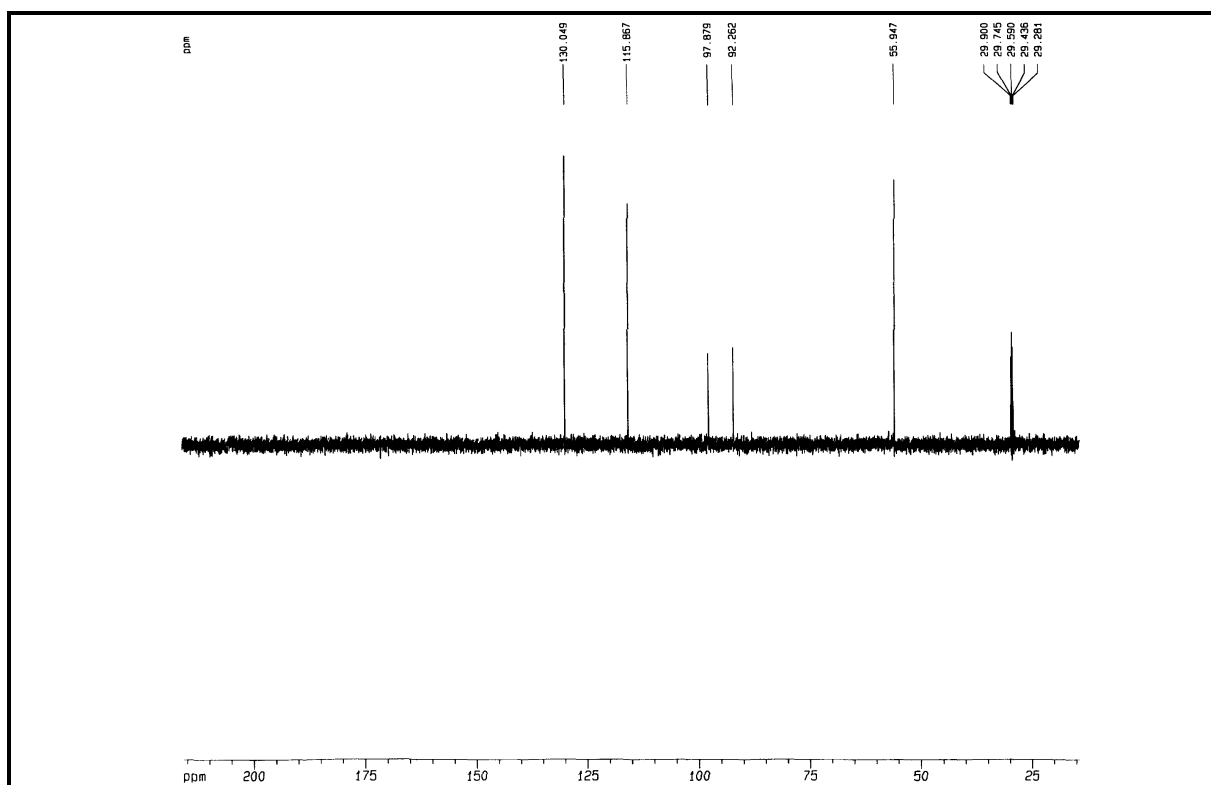


Figura 158. Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (125 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) de EBE-10 (396).

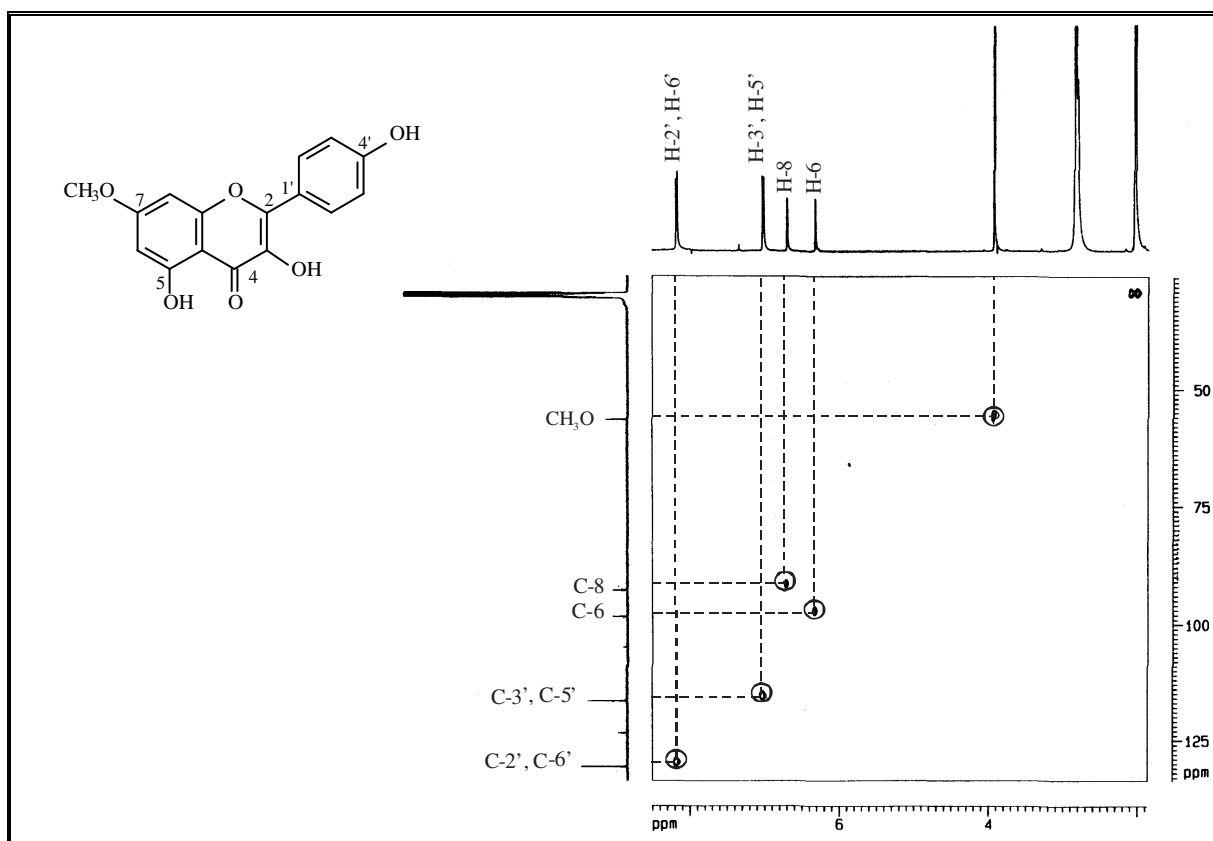


Figura 159. Espectro de RMN HMQC (500 e 125 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) de EBE-10 (**396**).

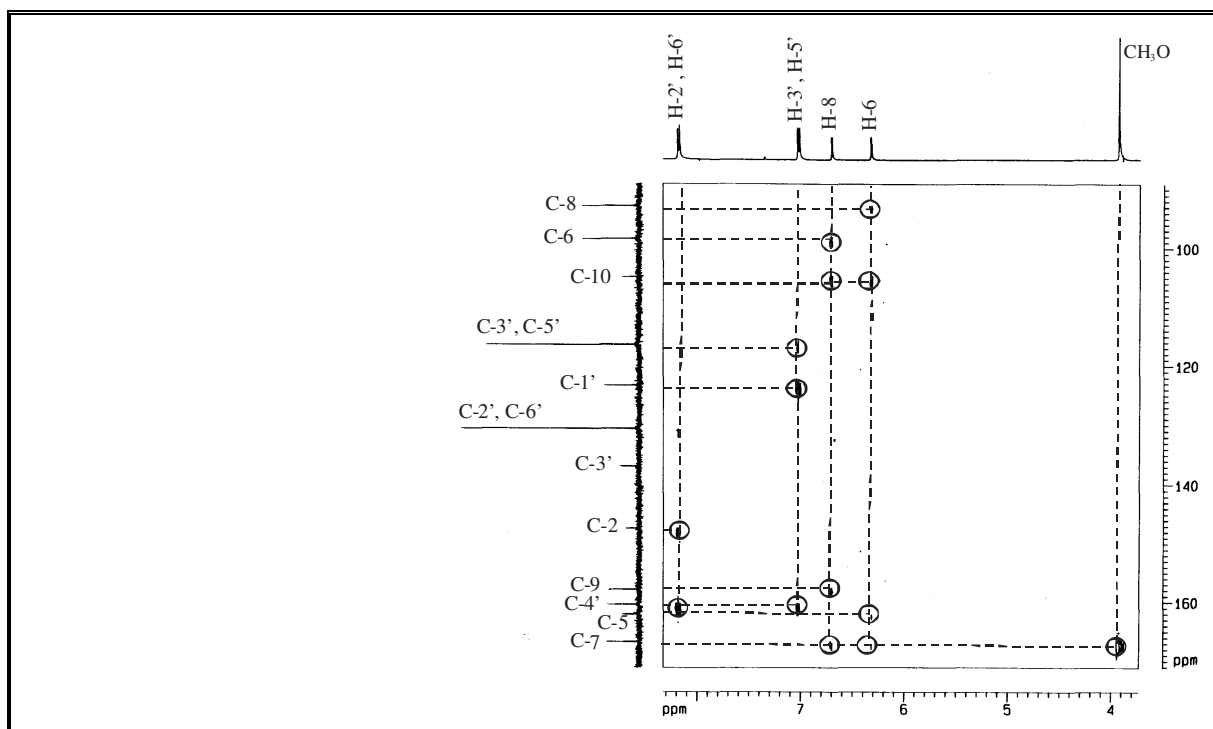


Figura 160. Espectro de RMN HMBC (500 e 125 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) de EBE-10 (**396**).

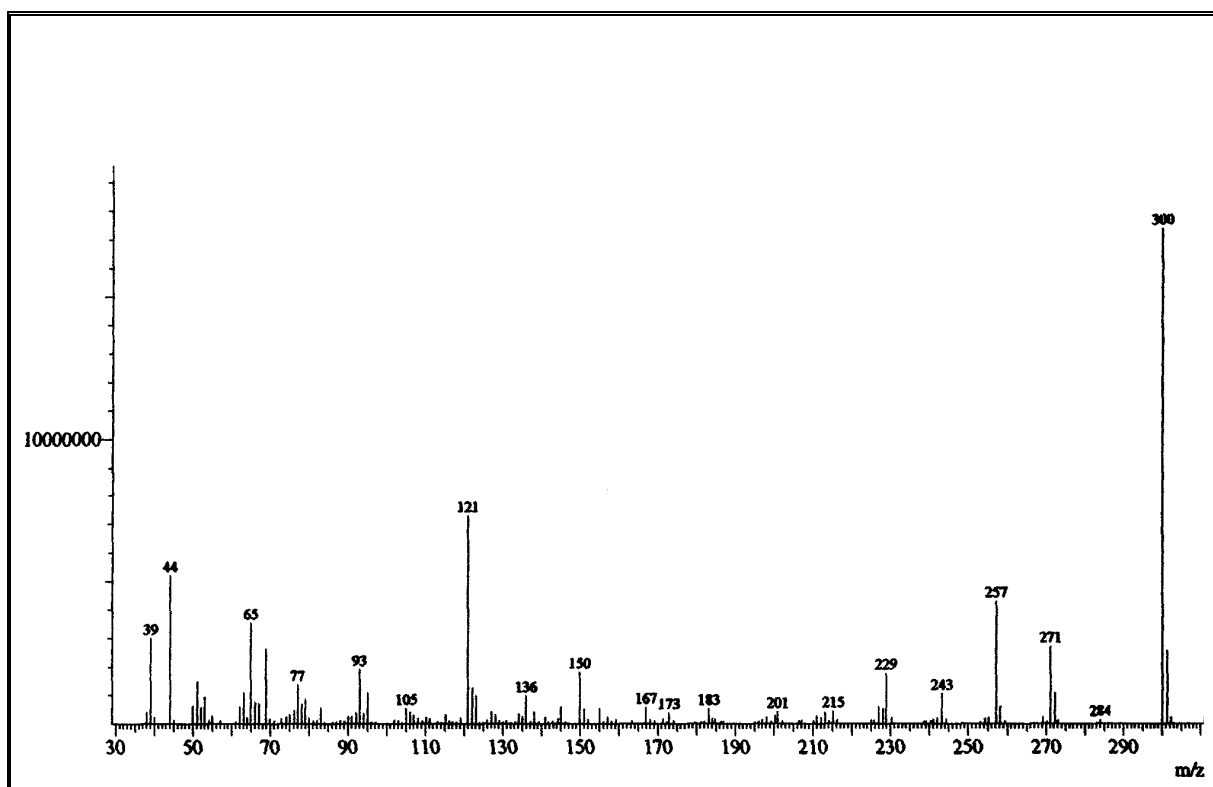


Figura 161. Espectro de massa de EBE-10 (396).

3.2.3 Determinação estrutural de EBE-12 (389)

A substância codificada de EBE-12, isolada da fração CH_2Cl_2 do extrato etanólico das flores de *E. betonicaeforme* (item 4.6.4.1 pág. 354, Fluxograma 9, pág. 356), apresentou-se sob a forma de um material sólido, de cor amarela, com ponto de fusão na faixa de 252,8-253,4 °C.

O espectro na região do infravermelho (Fig. 162 pág. 221), apresentou uma banda larga centrada em 3433 cm^{-1} compatível com a presença de hidroxila de álcool e/ou fenol em ligação de hidrogênio, uma absorção em 1660 cm^{-1} , associada à deformação axial de ligação $\text{C}=\text{O}$, compatível com carbonila conjugada; bandas esqueléticas na faixa de 1614 a 1443 cm^{-1} , referentes à vibração de deformação axial de ligação $\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}$, e bandas em 1251 a 1006 características de deformação axial de ligação $\text{C}-\text{O}$.

O espectro de massa obtido por impacto eletrônico a 70 eV (Fig. 166, pág. 223) forneceu o pico correspondente ao íon molecular 287 daltons $[\text{M}+1]$, condizente com a fórmula molecular $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$, conforme deduzida pela análise dos espectros de RMN^{13}C (Tabela 42, pág. 219)

Os espectros de RMN^{13}C e ^1H de EBE-12 apresentaram deslocamentos químicos semelhantes aos do composto EBE-10, previamente discutido, revelando analogia entre os mesmos. A ausência do sinal correspondente a um grupo metoxila, observada nos espectros de RMN^1H e ^{13}C , constitui a única diferença entre o flavonol EBE-10 e o composto EBE-12.

O espectro de RMN^{13}C -BB [125 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$] (Fig. 164, pág. 222) exibiu treze linhas espectrais, das quais duas delas, δ_{C} 129,9 e δ_{C} 115,9, se apresentaram com maior intensidade, um indicativo de que cada uma dessas linhas corresponde a dois carbonos equivalentes.

A Análise comparativa entre os espectros BB e DEPT 135° (Fig. 165, pág. 222) revelou a presença de 4 carbonos metínicos, e nove carbonos não-hidrogenados, todos com hibridação sp^2 . Destes, o sinal em δ_{C} 176,1 é compatível com uma carbonila de cetona em conjugação, enquanto os sinais em δ_{C} 164,5; 161,8; 159,7; 157,3; 146,6 e 136,2, são consistentes com carbonos ligados a átomo de oxigênio (Tabela 42, pág. 219). No espectro de RMN^1H [500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$] (Fig. 163, pág. 221) verificou-se a presença de um sinal em δ_{H} 12,1 (s) característico de um hidrogênio de uma hidroxila envolvida em

ligação de hidrogênio. Na região de hidrogênios aromáticos observou-se a presença de dois doubletos, um em δ_H 8,15 e outro em δ_H 7,01, ambos com $J = 7,0$ e $1,8$ Hz, compatíveis com hidrogênios aromáticos *orto* e *meta* posicionados. O valor da integração mostra que cada um destes sinais representa dois hidrogênios equivalentes.

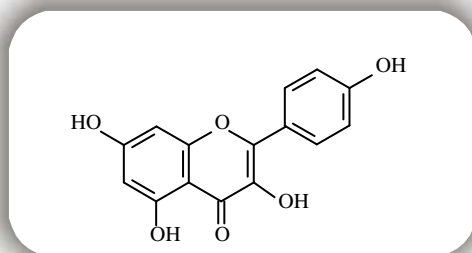
Tabela 42. Padrão de hidrogenação determinado através da análise comparativa entre os espectros de RMN ^{13}C -BB e DEPT 135° de EBE-12.

C	CH	Fórmula molecular
176,1 (C=O)	129,9	
164,5 (C-O) ^a	129,9	
161,8 (C-O) ^a	115,8	
159,7 (C-O) ^a	115,8	
157,3	98,7	
146,6 (C-O) ^b	94,0	
136,2 (C-O) ^c		
122,8		
103,6		
9C	6CH	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$

a – oxigênio pertencente a grupos hidroxilas de fenol ($\text{C}_{\text{arom}} - \text{OH}$); b – um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbonos sp^2 ; c – oxigênio pertencente a grupo hidroxila ligado a carbono sp^2

Os deslocamentos químicos em δ_H 6,53 e δ_H 6,26 ambos apresentando valor de $J = 1,9$ Hz foram atribuídos aos hidrogênios apresentando uma relação *meta*, justificando o valor da constante de acoplamento.

De acordo com os dados de RMN ^{13}C registrados na literatura (Markham et al.,1978), pode-se constatar que o constituinte químico EBE-12 trata-se de um flavonol bastante comum em plantas superiores, conhecido por canferol.

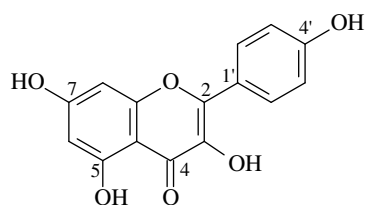


3,4',5,7-Tetra-hidroxi-flavona
(Canferol)

Tabela 43. Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^1H e ^{13}C ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) de EBE-12 (**389**).

C	EBE-12		Lit*
	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}
2	146,6	-	146,8
3	136,2	-	135,6
4	176,1	-	175,6
5	161,8	-	160,7
6	98,7	6,26 (d, $J = 1,9$)	98,2
7	164,5	-	163,9
8	94,0	6,53 (d, $J = 1,9$)	93,5
9	157,3	-	156,2
10	103,6	-	103,1
1'	122,8	-	121,7
2'	129,9	8,15 (dd, $J = 7,0$ e 1,8)	129,5
3'	115,8	7,01 (dd, $J = 7,0$ e 1,8)	115,4
4'	159,7	-	159,2
5'	115,8	7,01 (dd, $J = 7,0$ e 1,8)	115,4
6'	129,9	8,15 (dd, $J = 7,0$ e 1,8)	129,5

*Deslocamentos químicos da literatura (Markham et al., 1978). Constante de acoplamento (J) em Hz



EBE-12

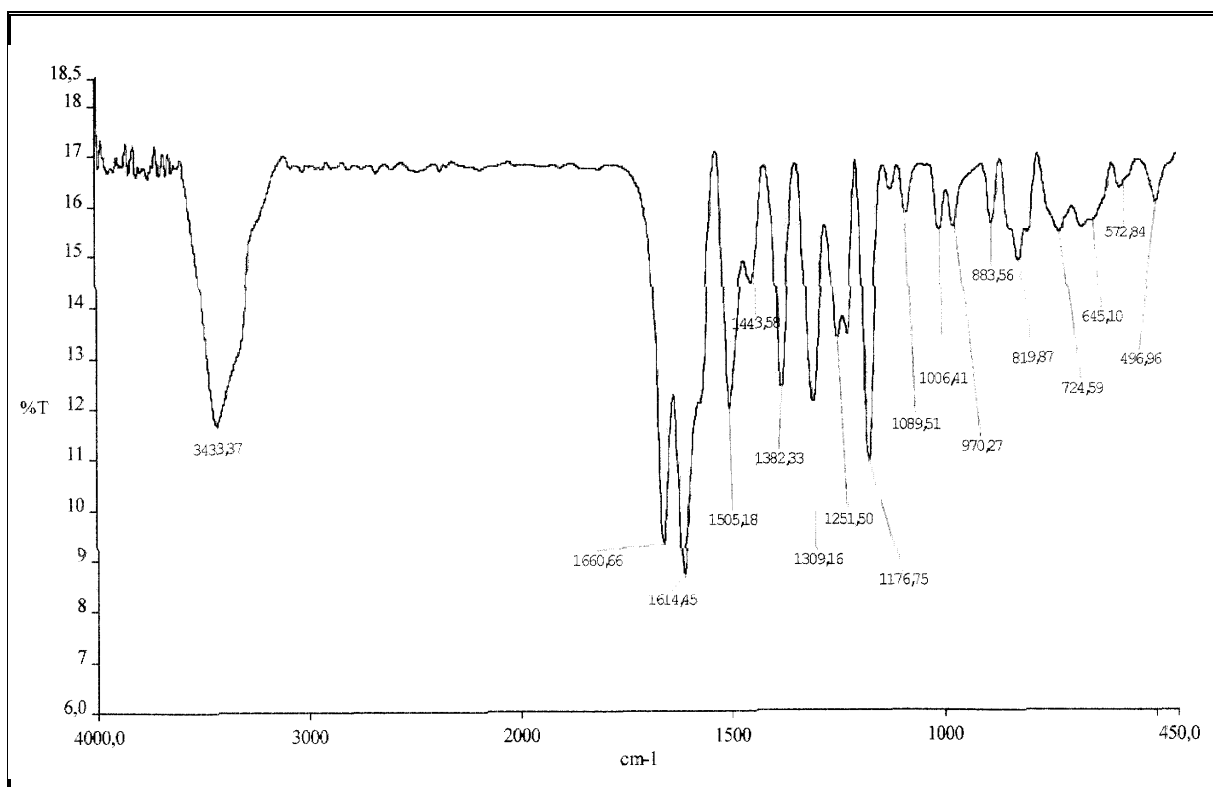


Figura 162. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBE-12 (**389**).

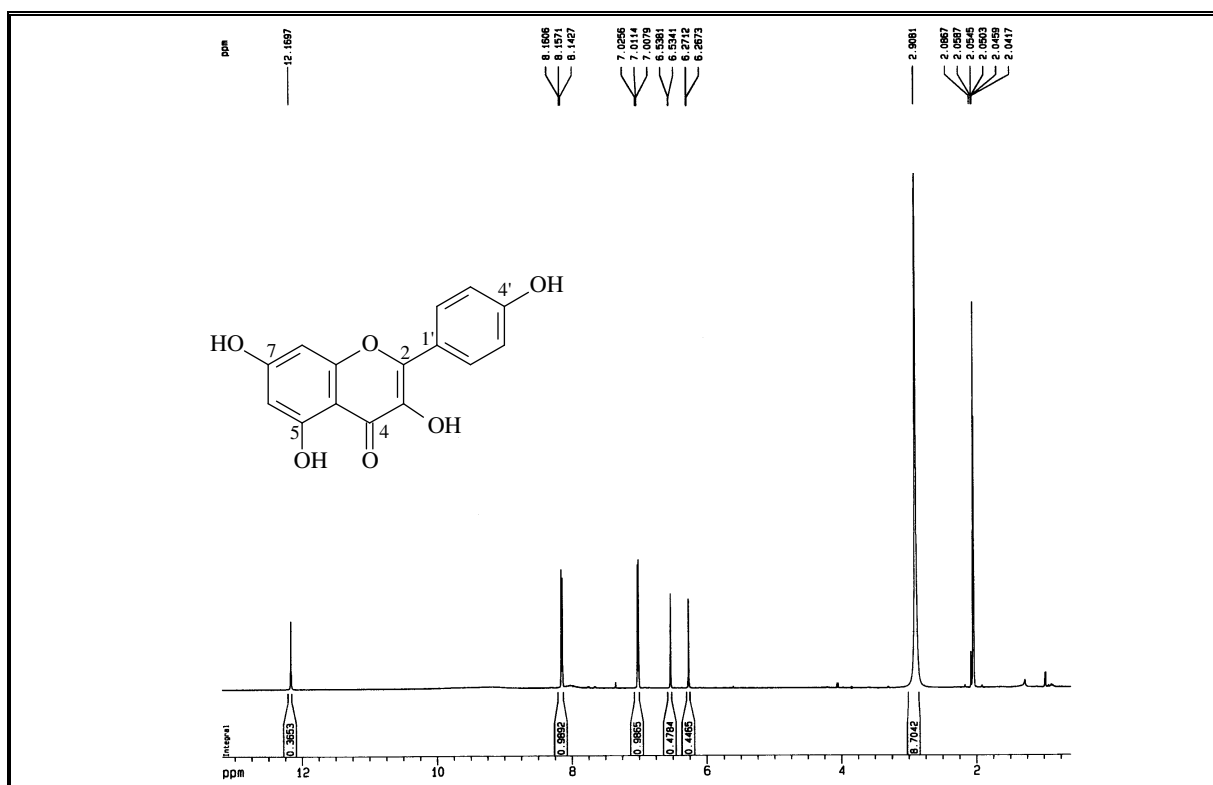


Figura 163. Espectro de RMN ¹H (500 MHz, (CD₃)₂CO) de EBE-12 (**389**).

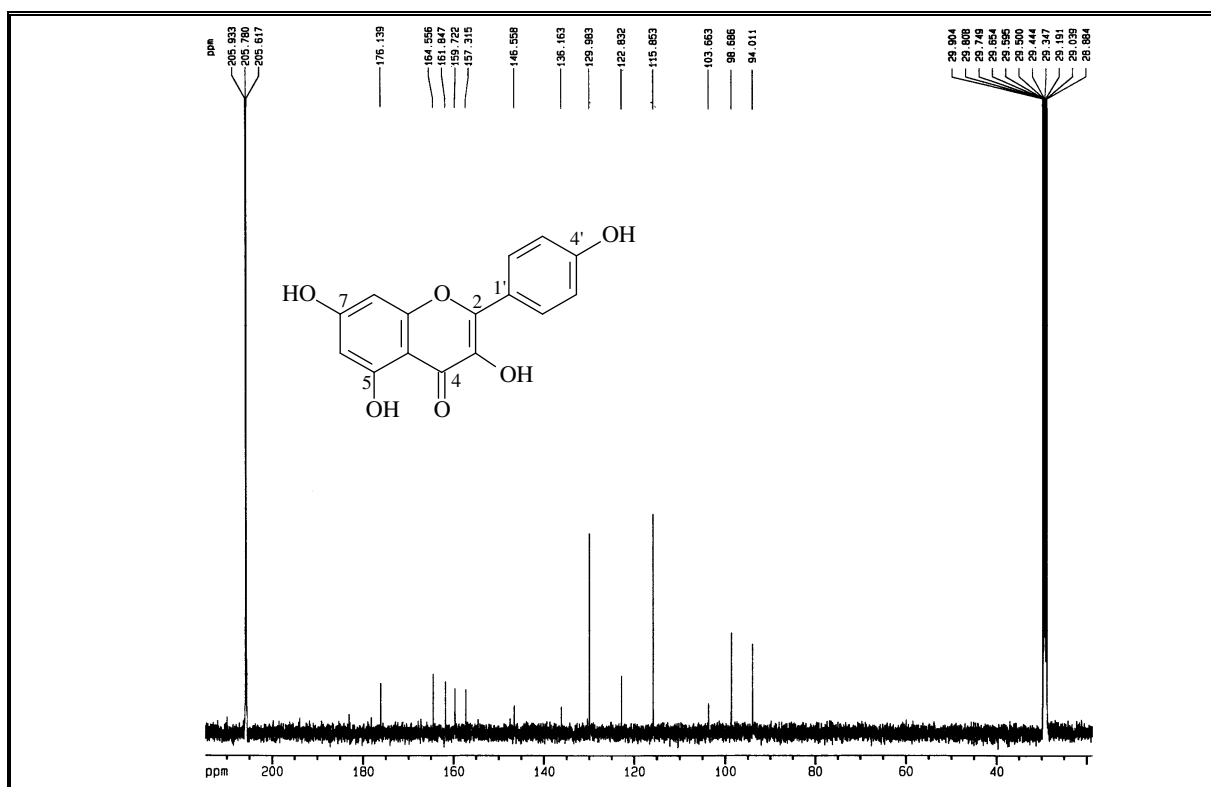


Figura 164. Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) de EBE-12 (389).

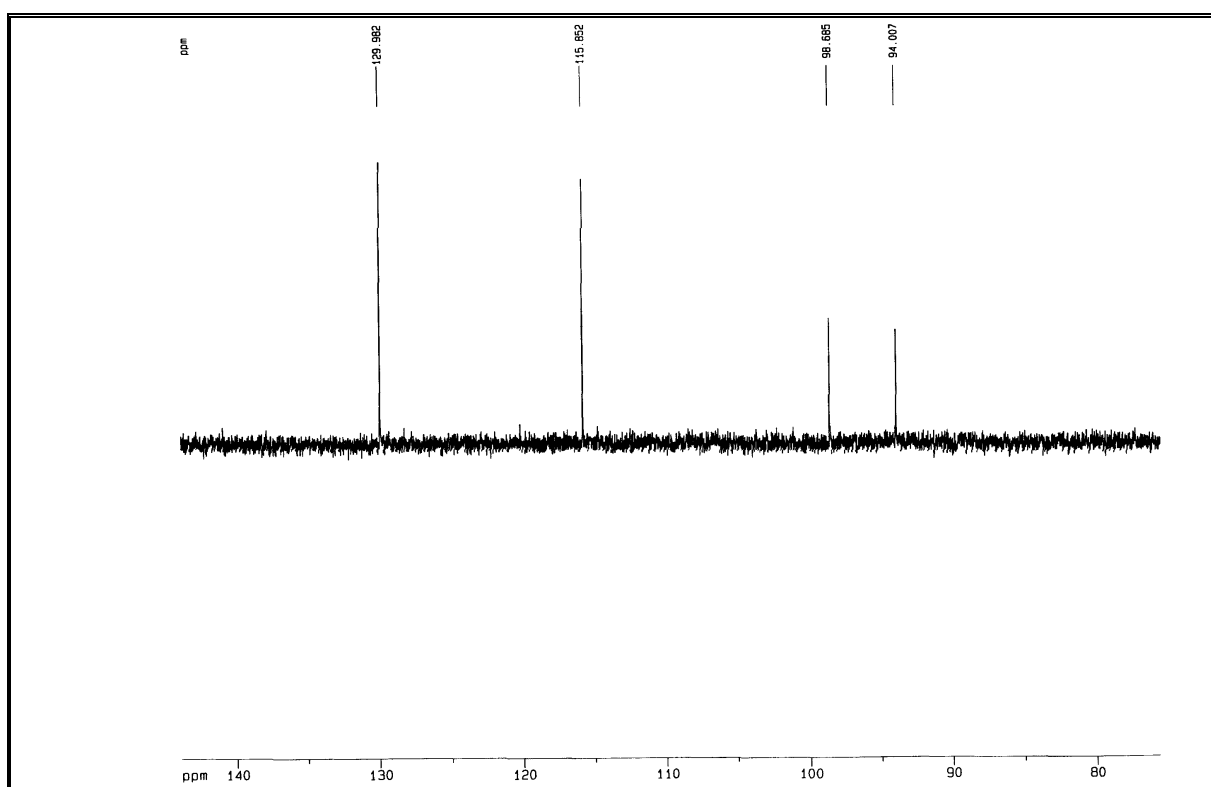


Figura 165. Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (125 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) de EBE-12 (389).

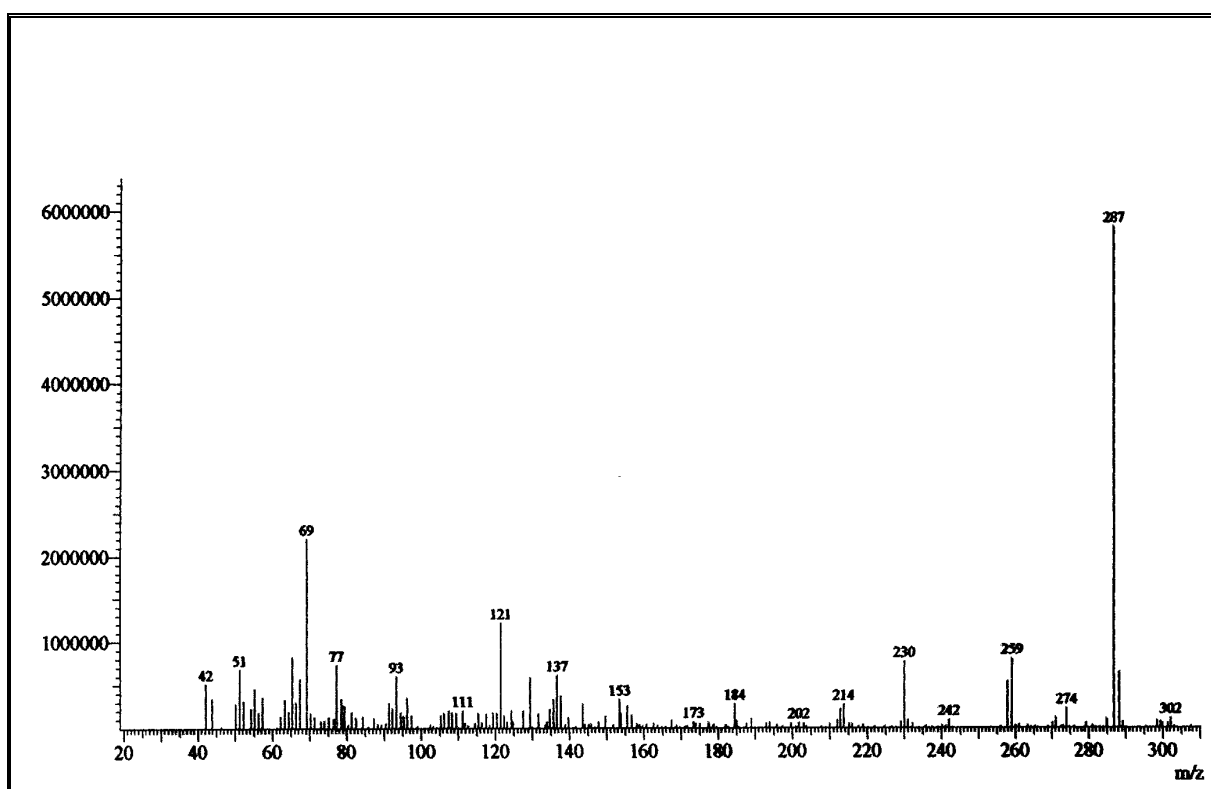


Figura 166. Espectro de massa de EBE-12 (389).

3.2.4 Determinação estrutural de EBA-6 (392)

A substância codificada de EBA-6 foi isolada da fração acetato de etila, do extrato EtOH da parte aérea de *E. ballotaefolium* (item 4.5.3.2, pág. 337, Fluxograma 5, pág. 338), sob a forma de um sólido amarelo, com ponto de fusão na faixa de 233,2-234,4 °C.

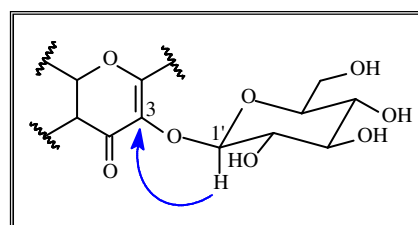
O espectro de absorção na região do infravermelho (Fig. 168, pág. 228) apresentou uma banda larga em 3269 cm^{-1} , sugerindo grupo OH fenólico e/ou de álcool. Esta absorção foi corroborada pelos picos em 1080 a 1000 cm^{-1} , típico de deformação axial de ligação C-O. As bandas em 1597 e 1456 cm^{-1} , correspondem à deformação axial de C=C de aromáticos, enquanto a absorção em 1655 cm^{-1} permitiu inferir a presença de uma carbonila conjugada e/ou em quelação.

A fórmula molecular $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$ foi deduzida a partir da interpretação dos espectros de RMN ^{13}C (Tabela 44, pág. 225), e confirmada através do espectro de massa obtido por impacto eletrônico a 70 eV (Fig. 174, pág. 231), o qual revelou o pico correspondente ao íon molecular $[\text{M}]^{\ddagger}$ em m/z 464 daltons.

O espectro de RMN ^{13}C -BB [125 MHz, CD_3OD] (Fig. 170, pág. 229) apresentou linhas espectrais correspondentes a vinte e um átomos de carbono. Análise comparativa entre os espectros BB e DEPT 135° (Fig. 171, pág. 229) revelou a presença de 10 carbonos metínicos dos quais, os sinais em δ_{C} 103,4; 77,4; 77,1; 74,7 e 70,2, assim como o sinal em δ_{C} 61,6, referente a um carbono metilênico oxigenado, caracterizam uma unidade de açúcar na molécula.

A subtração dos referidos espectros revelou a presença de cinco carbonos não-hidrogenados, incluindo o sinal em δ_{C} 178,5 compatível com uma carbonila de cetona conjugada, de acordo com a teoria do deslocamento químico. Os sinais em δ_{C} 165,0; 162,0; 158,0; 134,6; 144,9 e 148,8, são consistentes com carbonos aromáticos ligados a átomos de oxigênio (Tabela 44, pág. 225).

O espectro de RMN ^1H [500 MHz, CD_3OD] (Fig. 169, pág. 228) indicou claramente um grupamento glicosila devido a presença dos sinais na região entre δ 3,23 e δ 3,72, e o dubleto em 5,23 (H-1'', d, $J = 7,6$ Hz), característico de



hidrogênio ligado a carbono anomérico e em posição axial, correspondente a forma β -piranosídica da glicose, a qual foi localizada no C-3. Esta dedução foi confirmada através do espectro HMBC (Fig. 173, pág. 230) que mostra a correlação a três ligações entre o hidrogênio H-1'' com o C-3 (δ_C 134,6) da aglicona.

Tabela 44. Padrão de hidrogenação determinado através da análise comparativa entre os espectros de RMN ^{13}C -BB e DEPT 135° de EBA-6.

C	CH	CH ₂	Fórmula molecular
178,5 (C=O)	122,2	61,6 (C-O) ^d	
165,0 (C-O) ^a	116,0		
162,0 (C-O) ^a	115,0		
158,0 (C-O) ^b	103,4		
157,4	98,9		
148,8 (C-O) ^a	93,7		
144,9 (C-O) ^a	77,4 (C-O) ^d		
134,6 (C-O) ^c	74,7 (C-O) ^d		
122,1	77,1 (C-O) ^d		
104,7	70,2 (C-O) ^d		
10C	10CH	1CH₂	C₂₁H₂₀^aO₁₂

a – oxigênio pertencente a grupos hidroxilas de fenol (C_{arom} – OH); b – um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbonos sp²; c – um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbonos (um sp² e outro sp³); d – oxigênio pertencente à unidade glicosídica

Os sinais em δ_H 7,83 (d, $J = 2,1$ Hz), 7,57 (dd, $J = 8,4$ e 2,1 Hz) e 6,86 (d, $J = 8,4$ Hz) foram associados à hidrogênios aromáticos mantendo entre si uma relação *orto* e *meta*, enquanto os deslocamentos químicos em δ_H 6,18 e δ_H 6,36, ambos apresentando $J = 1,9$ Hz, foram atribuídos a hidrogênios *meta* posicionados, justificando o valor da constante de acoplamento.

O espectro HMQC (Fig. 172, pág. 230) permitiu associar, de forma inequívoca, os sinais de todos os hidrogênios aos seus respectivos carbonos, inclusive corrigir os deslocamentos químicos correspondentes aos carbonos C-2' (δ_C 116,0) e C-5' (δ_C 115,0), os quais encontram-se trocados na literatura (Tabela, 45, pág. 227). Adicionalmente, as atribuições dos deslocamentos químicos, inclusive daqueles não-hidrogenados, foram confirmadas através do experimento HMBC. Este experimento foi também de fundamental importância na determinação da posição da unidade de açúcar, quando revelou o acoplamento

a três ligações entre o sinal do hidrogênio anomérico e o carbono C-3 da aglicona. Os acoplamentos a longa distância referente aos carbonos da aglicona estão ilustrados na Fig. 173, pág. 230.

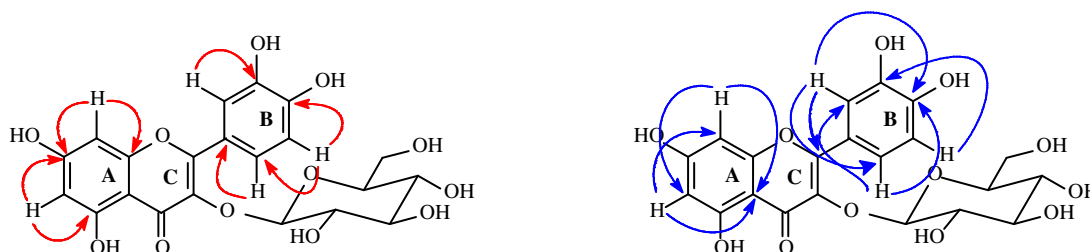
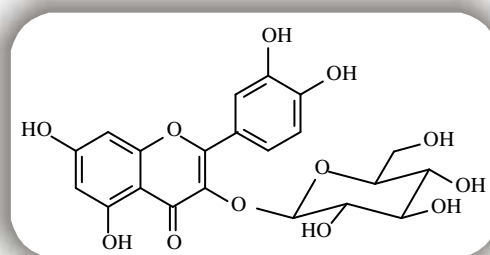


Figura 167. Acoplamentos a longa distância (^1H , ^{13}C – HMBC) de EBA-6 (**392**).

De acordo com a discussão apresentada acima e com base na análise comparativa de dados de RMN ^{13}C registrados na literatura (Markham et al., 1978), identificou-se EBA-6 como sendo a quercetina glicosilada em C-3, isolada anteriormente de *E. areolare* var. *leiocarpum* (Yu et al., 1986), *E. saltillensis* (Yu et al., 1986) e *E. cannabinum* (Elema et al., 1989).

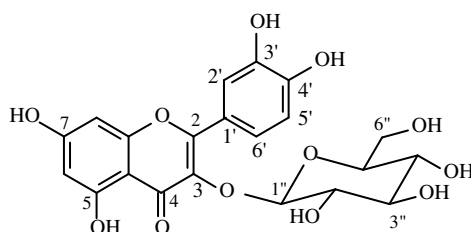


3-O-Glicosil-quercetina
(Isoquercitrina)

Tabela 45. Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^1H e ^{13}C (DMSO- d_6) de EBA-6 (**392**).

C	HMQC		HMBC		$\delta_{\text{C IV}}^*$
	δ_{C}	δ_{H}	$^2J_{\text{C-H}}$	$^3J_{\text{C-H}}$	
2	158,0	-	-	H-6' H-2'	156,8
3	134,6	-	-	H-1''	133,7
4	178,5	-	-		177,6
5	162,0	-	H-6		161,3
6	98,9	6,18 (d, $J = 1,9$)		H-8	98,8
7	165,0	-	H-6 H-8		164,2
8	93,7	6,36 (d, $J = 1,9$)		H-6	93,6
9	157,4	-	H-8		156,5
10	104,7	-		H-6 H-8	104,2
1'	122,1	5,23 (d, $J = 7,6$)	H-6'		121,4
2'	116,0	7,83 (d, $J = 2,1$)			115,3
3'	144,9	-	H-2'	H-5'	144,8
4'	148,8	-	H-5'	H-6' H-2'	148,5
5'	115,0	6,86 (dd, $J = 8,4$)			116,5
6'	122,2	7,57 (dd, $J = 8,4$ e $2,1$)	H-5'	H-2'	121,6
1''	103,4	5,23 (d, $J = 7,6$)			101,4
2''	74,7				74,3
3''	77,4				76,8
4''	70,2				70,3
5''	77,1				77,5
6''	61,6				61,3

*Deslocamentos químicos da literatura (Markham et al., 1978). Constante de acoplamento (J) em Hz



EBA-6

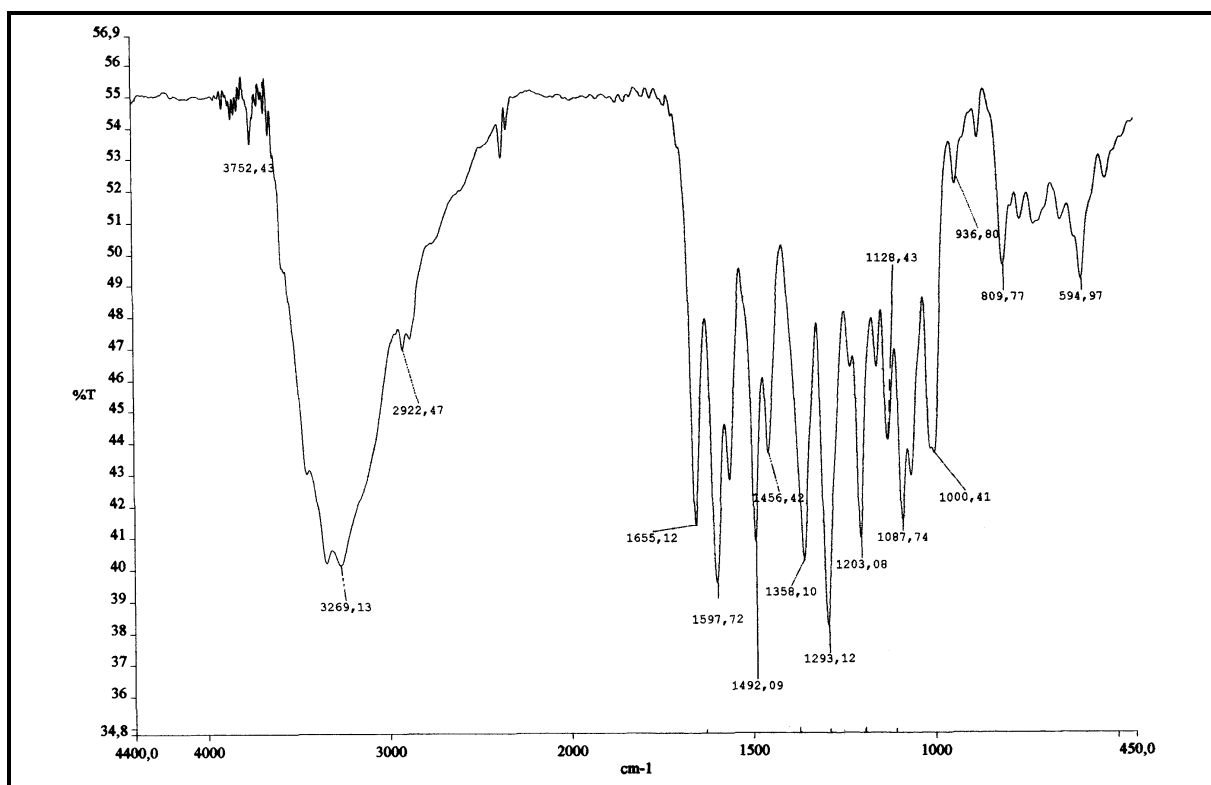


Figura 168. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBA-6 (392).

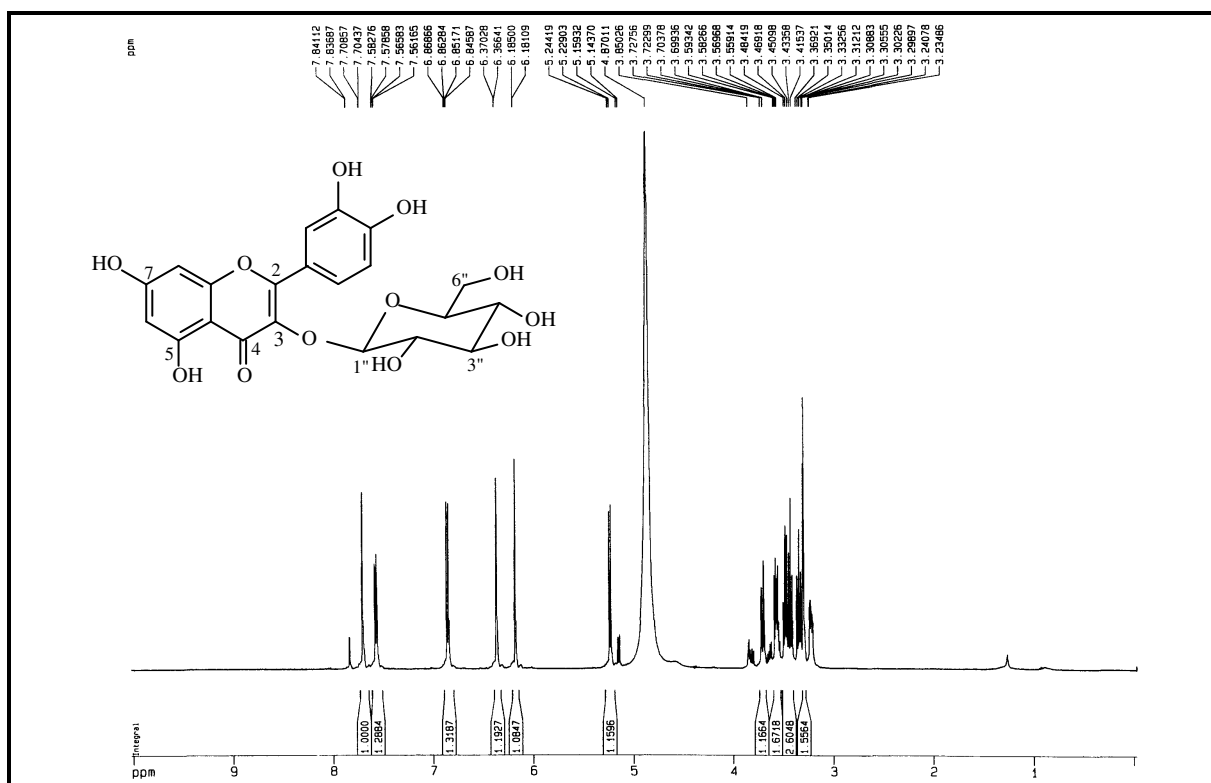


Figura 169. Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, CD_3OD) de EBA-6 (392).

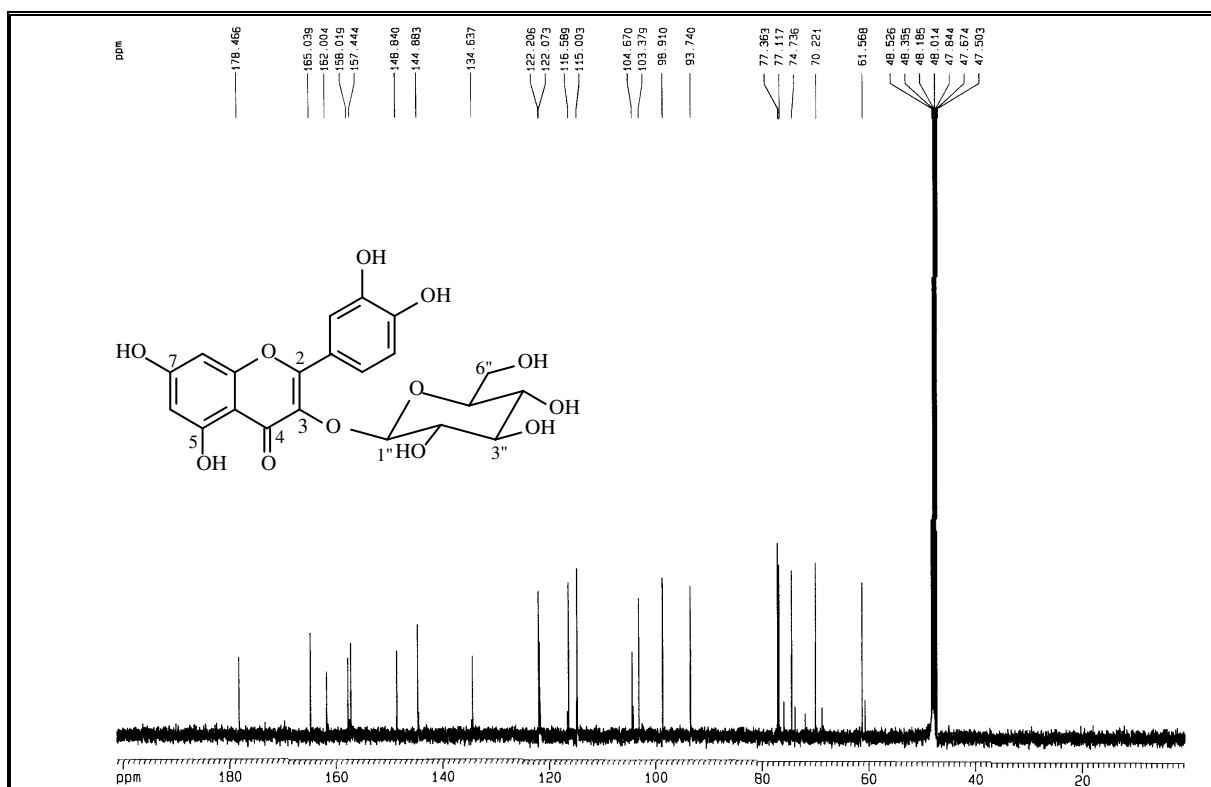


Figura 170. Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, CD_3OD) de EBA-6 (392).

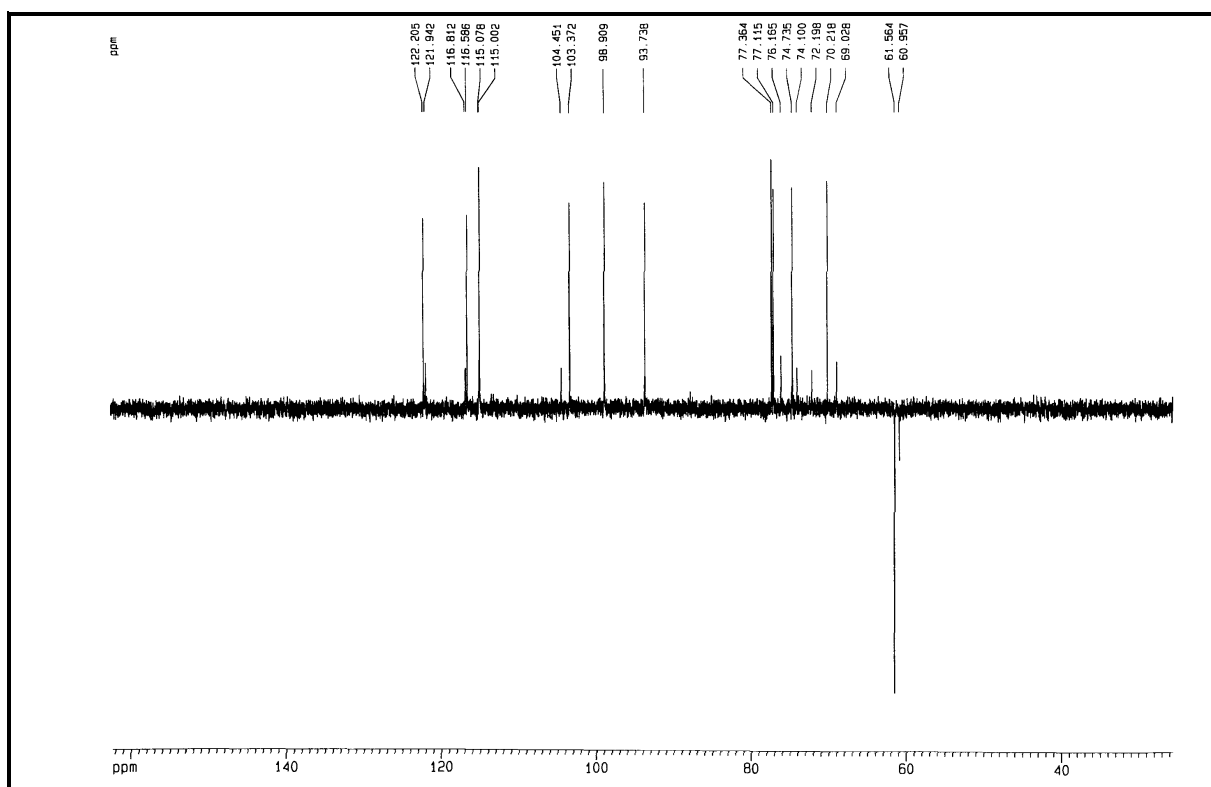


Figura 171. Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (125 MHz, CD_3OD) de EBA-6 (392).

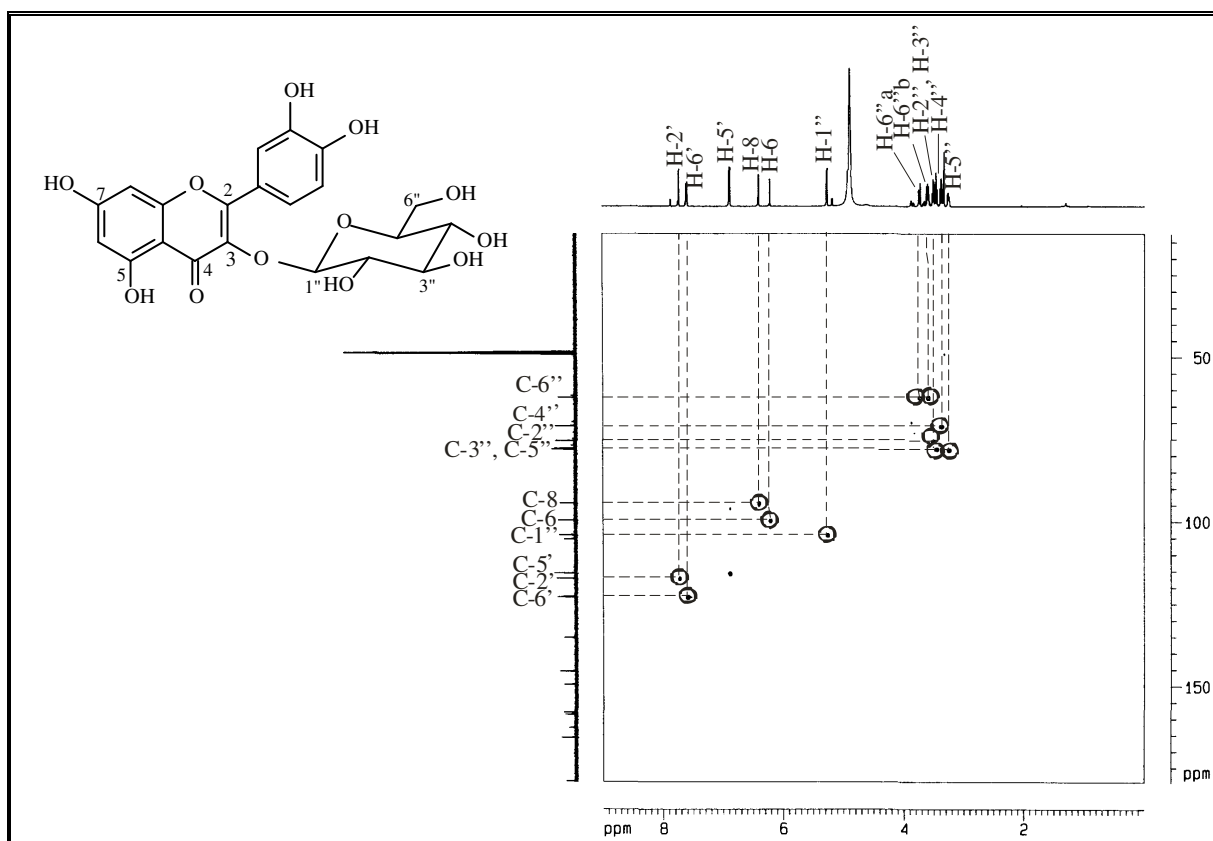


Figura 172. Espectro de RMN HMQC (500 e 125 MHz, CD₃OD) de EBA-6 (392).

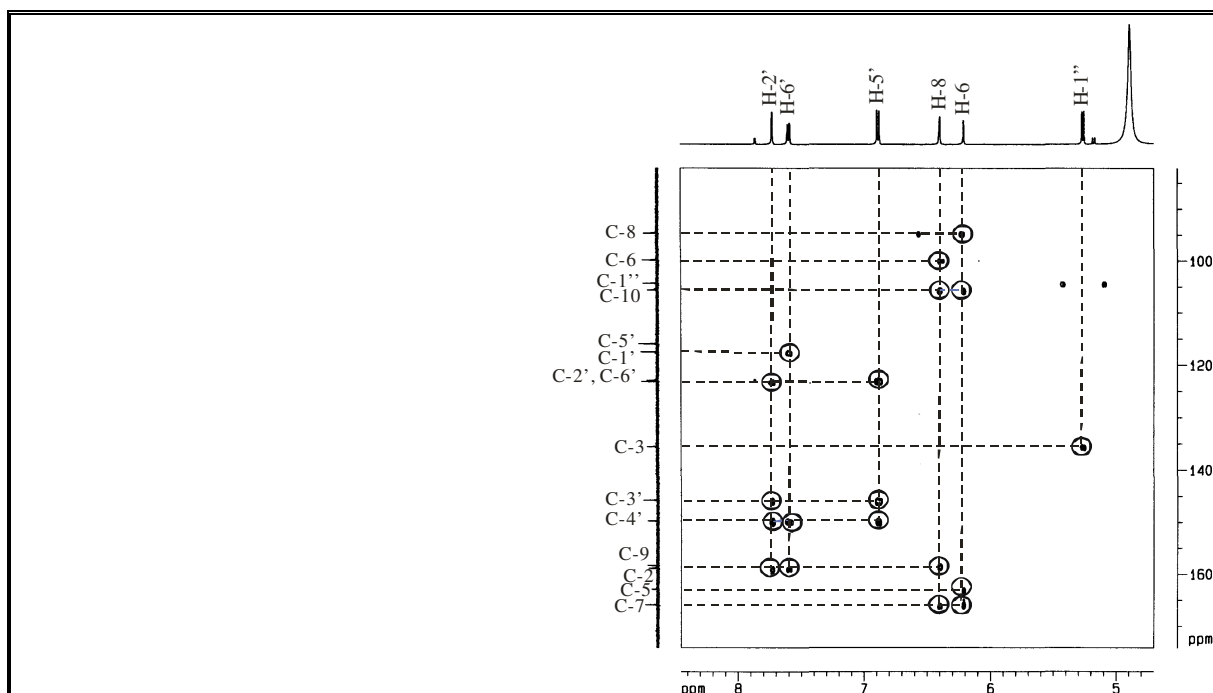


Figura 173. Espectro de RMN HMBC - expansão (500 e 125 MHz, CD₃OD) de EBA-6 (392).

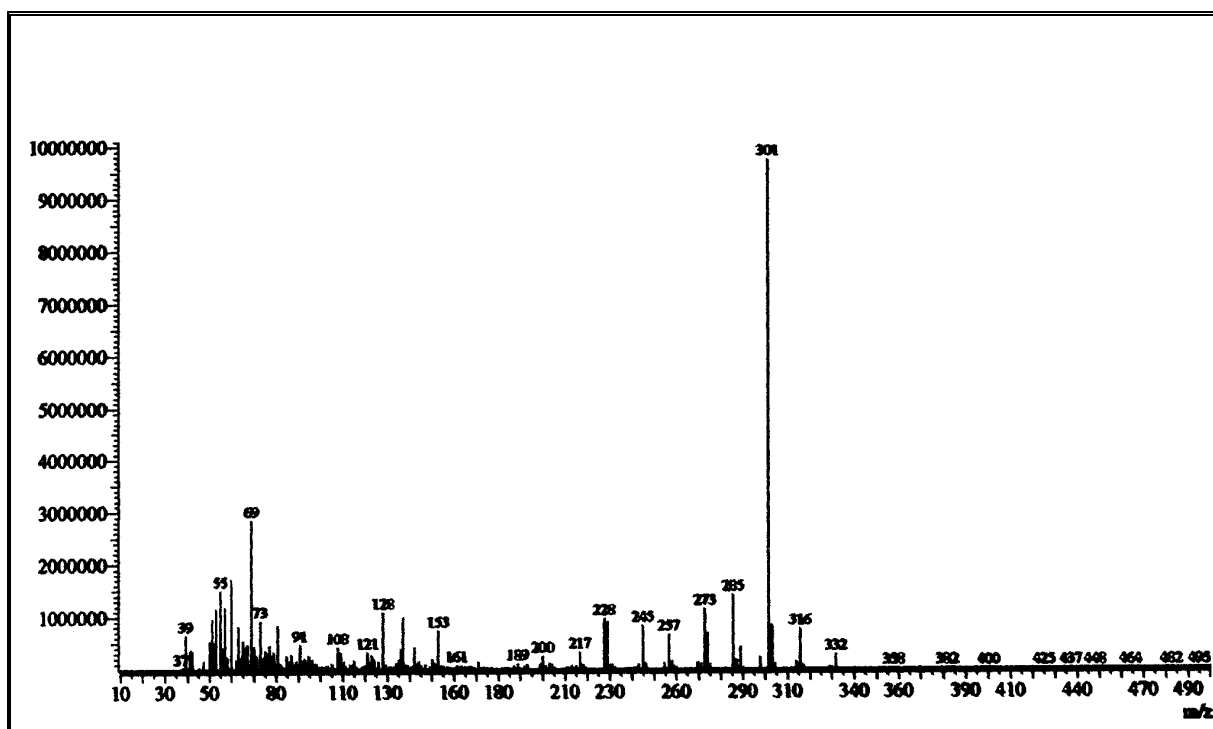


Figura 174. Espectro de massa de EBA-6 (392).

3.3 Elucidação estrutural dos diterpenos

3.3.1 Determinação estrutural de EBE-4 (654)

Tratamento cromatográfico da fração hexano/AcOEt 10%, obtida do extrato hexânico das flores de *E. betonicaeforme* (item 4.6.3.1, pág. 349 e 350, Fluxograma 9, pág. 356) possibilitou o isolamento de uma substância codificada de EBE-4, a qual foi obtida na forma de uma graxa incolor.

O espectro de RMN ^{13}C -BB [125 MHz, CDCl_3] (Fig. 177, pág. 237) apresentou 28 linhas espectrais, duas delas com intensidade significativamente elevadas. A análise comparativa deste com o DEPT 135° (Fig. 178, pág. 237) permitiu determinar o padrão de hidrogenação dos carbonos como: quatro metínicos, dezessete metilênicos, três metílicos e seis carbonos não-hidrogenados, de acordo com a Tabela 46, representada abaixo.

Tabela 46. Padrão de hidrogenação determinado através da análise comparativa entre os espectros de RMN ^{13}C -BB e DEPT 135° de EBE-4.

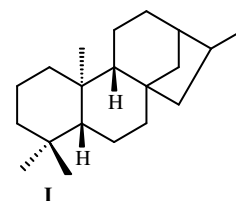
C	CH	CH ₂	CH ₃	Fórmula molecular
184,8 (C=O) ^a	82,9 (C-O)	110,0	29,0	
174,1 (C=O) ^b	56,8	40,7	15,9	
155,7	53,1	37,8	14,3	
47,6	42,7	37,4		
43,9		34,9		
40,0		34,9		
		32,8		
		32,0		
		25,3		
		22,8		
		20,9		
		19,2		
		18,6		
		29,9-29,3 (4 CH ₂)		
6C	4CH	17CH₂	3CH₃	C₃₀H₄₈O₄

a – carbonila de ácido; b – carbonila de éster.

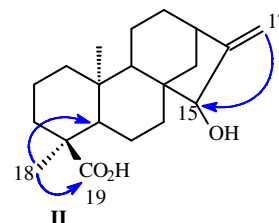
Com base na teoria do deslocamento químico, os sinais em δ_{C} 184,7 e 174,1 correspondem a duas carbonilas, uma de ácido carboxílico e a outra de éster, respectivamente,

as quais foram confirmadas pelas bandas intensas em 1694 e 1730 cm^{-1} observadas no espectro de infravermelho (Fig. 175, pág. 236). Os sinais de carbono em δ_{C} 155,7 (C) e 110,4 (CH_2), juntamente com o sinal em δ_{H} 5,07 (sl) com integração para dois hidrogênios, observado no espectro de RMN ^1H [300 MHz, CDCl_3] (Fig. 176, pág. 236), mostram claramente a presença de uma dupla ligação exometilênica. Esta informação foi adicionalmente confirmada através do espectro de infravermelho pelas absorções em 1414 cm^{-1} referente à deformação angular simétrica do grupo metilênico terminal e 993 a 635 cm^{-1} correspondentes a deformação angular fora do plano de ligação $=\text{CH}$ (Silvestein, Webster, 2000). O sinal de carbono em δ_{C} 82,9 (CH), correlacionado ao sinal em δ_{H} 5,26 (s), no espectro HMQC (Fig. 179 pág. 238) é característico de um carbono oximetínico. Esses dados, aliados às informações obtidas no espectro de massa (70 eV), (Fig. 184, pág. 240), o qual mostrou o pico do íon molecular $[\text{M}]^{\ddagger}$ em m/z 472 daltons (3%), permitiram inferir para EBE-4 a fórmula molecular $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$, conforme justificado na Tabela 46 ilustrada na pág 232.

Como a fórmula molecular $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$ apresenta 7 lacunas de insaturação, justificou-se três das sete, através das duas carbonilas e uma ligação dupla. Conseqüentemente, as demais insuficiências de hidrogênios foram atribuídas a quatro ciclos. Estes dados levou-nos a concluir que EBE-4 tratava-se de um diterpeno tetracíclico de esqueleto caurânico, como mostra a estrutura I.

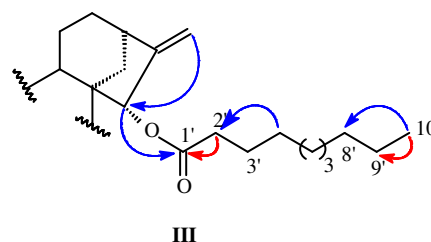


No espectro HMBC (Fig. 181, pág. 239), observou-se a correlação do sinal dos hidrogênios referentes à dupla ligação exocíclica (δ_{H} 5,07; 2H) com o sinal do carbono oximetínico em δ_{C} 82,9 (C-15). Estas informações mostraram contigüidade destes grupos e permitiram inferir oxigenação em C-15. Importante também foi a correlação a três ligações observada entre o sinal em δ_{H} 1,23 (3H-18) com o sinal de carbono em δ_{C} 184,8 (C-19). A comparação dos deslocamentos químicos com dados da literatura indicou a presença do ácido 16-cauren-19-óico oxigenado em C-15. Dessa forma, foi possível propor a sub-estrutura II para EBE-4, reforçada pelo espectro de massa, que mostrou um pico em m/z 318 (25%) ($\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_3$).



A posição da cadeia acila foi determinada através do acoplamento a três ligações entre o hidrogênio oximetínico δ_{H} 5,26 (H-15) e o sinal em δ_{C} 174 (C-1'), observado no

espectro HMBC, como indicado na sub-estrutura III. A orientação alfa desta unidade foi inferida por comparação dos dados de RMN ^{13}C com aqueles provenientes da literatura para o ácido cinamoilgrandiflórico (Nascimento e Oliveira, 2001).

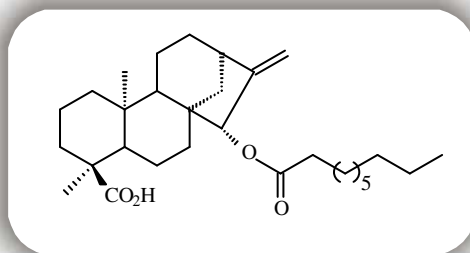


O espectro de RMN ^1H revelou um sinal em δ_{H} 2,31 (t, $J = 7,5$ Hz) que pelo valor do deslocamento químico está relacionado a um grupo metilênico adjacente a uma carbonila, e que através do espectro ^1H - ^1H COSY (Fig. 183, pág. 240), mostrou acoplamento com o sinal em δ_{H} 1,60 (2H, m). Ainda no espectro de RMN ^1H foi observado um tripleto em δ_{H} 0,87, o qual mostrou correlação com o sinal em δ_{C} 14,3 (C-10') no espectro HMQC. Esses dados juntamente com os sinais de carbono entre δ_{C} 29,9-29,3, associados a grupamentos metilênicos não funcionalizados, são coerentes com a presença de um grupo acila de cadeia longa na molécula.

O espectro HMQC permitiu associar seguramente todos os sinais de hidrogênios aos seus respectivos carbonos, conforme Tabela 47, pág. 235.

Em concordância com dados publicados, conclui-se que EBE-4 pertence à série *ent*-caurano, como outros diterpenos caurânicos previamente isolados de *Eupatorium* (Herz e Sharma, 1976a; Herz et al., 1979a). Um suporte adicional foi a rotação específica negativa (levorotatória) ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} -0,66^\circ$, c 0,05, CHCl_3) que é característica de *ent*-cauranos (Velandia et al., 1998).

Com base nas informações aqui descritas, pode-se concluir que EBE-4 trata-se de um diterpeno tetracíclico pertencente a série *ent*-caurano denominado de ácido 15 α -decanoiloxi-caur-16-en-19-óico. Um minucioso levantamento bibliográfico revelou que esta substância está sendo registrada pela primeira vez na literatura.

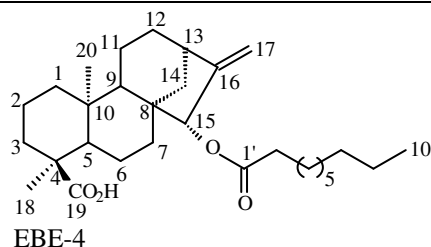


Ácido 15 α -decanoiloxi-caur-16-en-19-óico

Tabela 47. Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^1H e ^{13}C (CDCl_3) de EBE-4 (**654**).

C	HMQC		HMBC		Lit.*
	δ_{C}	δ_{H}	$^2J_{\text{C-H}}$	$^3J_{\text{C-H}}$	
1	37,8	2,15 (dl, $J = 7,9$) 1,44 (dl, $J = 7,0$)		H-9	38,7
2	19,2	1,44 (m) 1,60 (m)		-	19,8
3	34,9	1,44 (m)	2H-2	H-1b; H-5	36,4
4	43,9	-	H-5	-	43,9
5	56,8	1,09 (d, $J = 11,9$)	H-6a	H-3; H-7 H-9; 3H-20; 3H-18	57,2
6	20,9	1,86 (m) 1,77 (m)			22,0
7	40,7	1,86 (m)	H-6a	H-5	41,2
8	47,6	-		H-11	48,4
9	53,1	1,29-1,25 ^c		3H-20; H-14b	54,0
10	40,0	-	H-9 H-20	H-6b; 2H-2 H-11	40,2
11	18,6	1,60 (m)		-	18,7
12	32,8	1,60 (m); 1,49 ^c		H-14b	33,1
13	42,7	2,77 (sl)	H-12a	H-11; H-14b	42,9
14	37,4	1,96 (d, $J = 11,5$) 1,44 ^c		H-9	36,7
15	82,9	5,26 (s)		H-14a; H-17	82,7
16	155,7	-		H-14a	161,3
17	110,0	5,07 (s)		H-15	117,8
18	29,0	1,23 (s)		H-5	29,3
19	184,8	-		3H-18	180,3
20	15,9	0,95 (s)		H-5	16,3
1'	174,1	-		2H-2'; 2H-3' H-15	-
2'	34,9	2,31 (t, $J = 7,5$)		-	-
3'	25,3	1,60 (m)	H-2'	-	-
4'-7'	29,9-29,3 ^a			-	-
8'	32,0	2,29-1,95 (m) ^b		3H-10'	-
9'	22,8		H-10'	-	-
10'	14,3	0,87 (t, $J = 6,4$)		-	-

*Deslocamentos químicos da literatura (Nascimento e Oliveira, 2001); ^a sinais relativos aos átomos de carbonos 4' a 7'; ^b sinais relativos aos átomos de hidrogênios 4'-9'; ^c sinais sem multiplicidade definida. Constante de acoplamento (J) em Hz



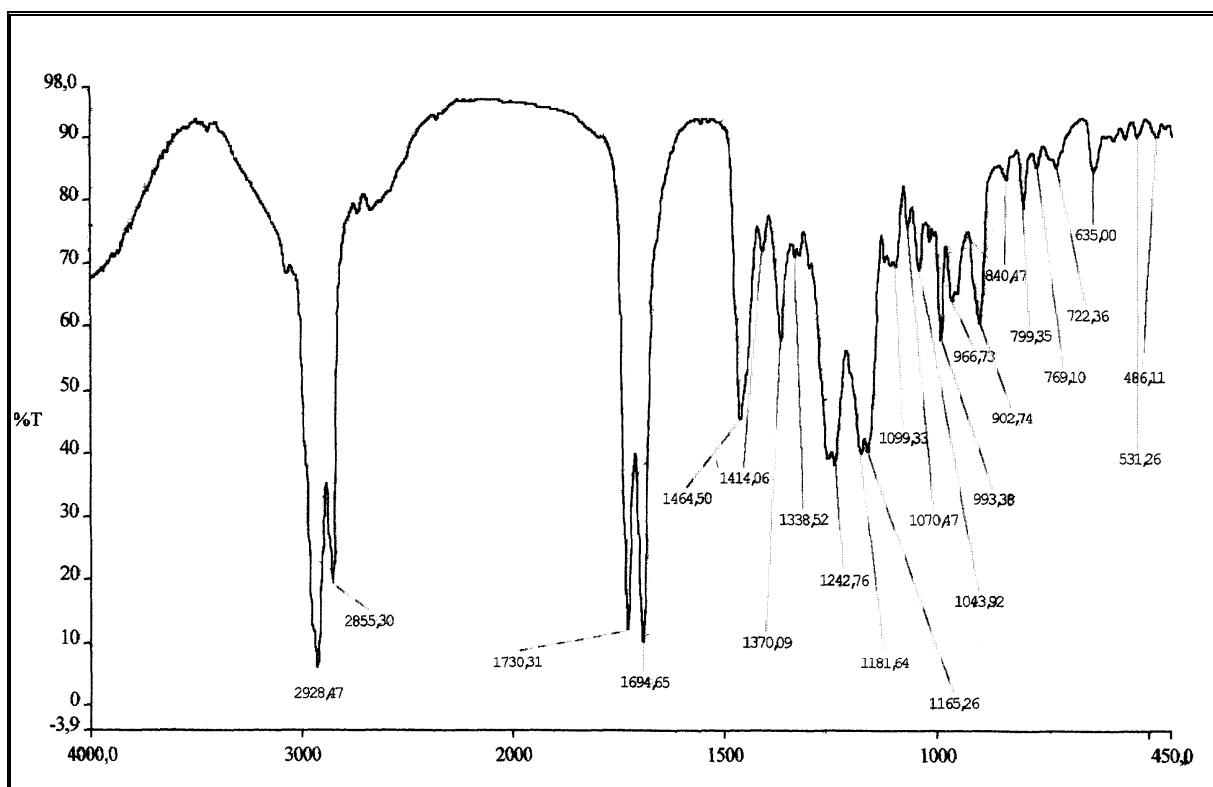


Figura 175. Espectro de absorção na região do infravermelho (filme) de EBE-4 (654).

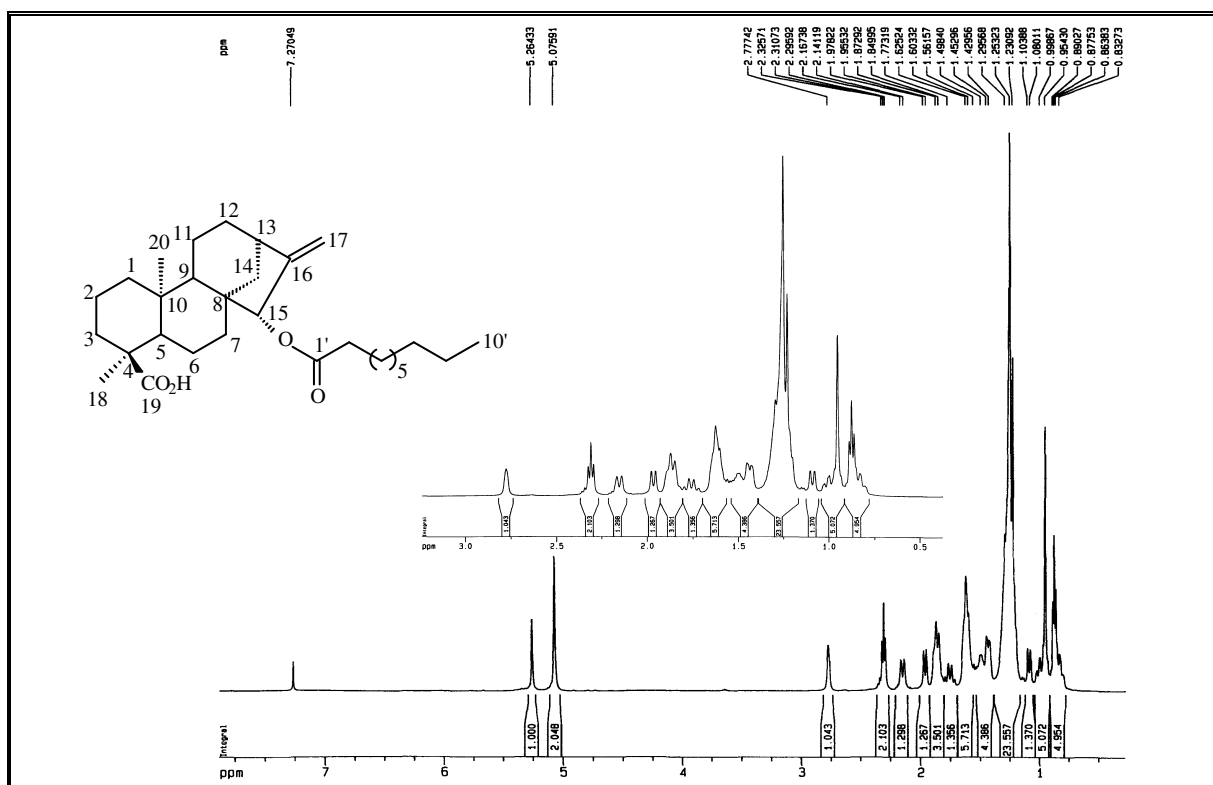


Figura 176. Espectro de RMN ^1H (125 MHz, CDCl_3) de EBE-4 (654).

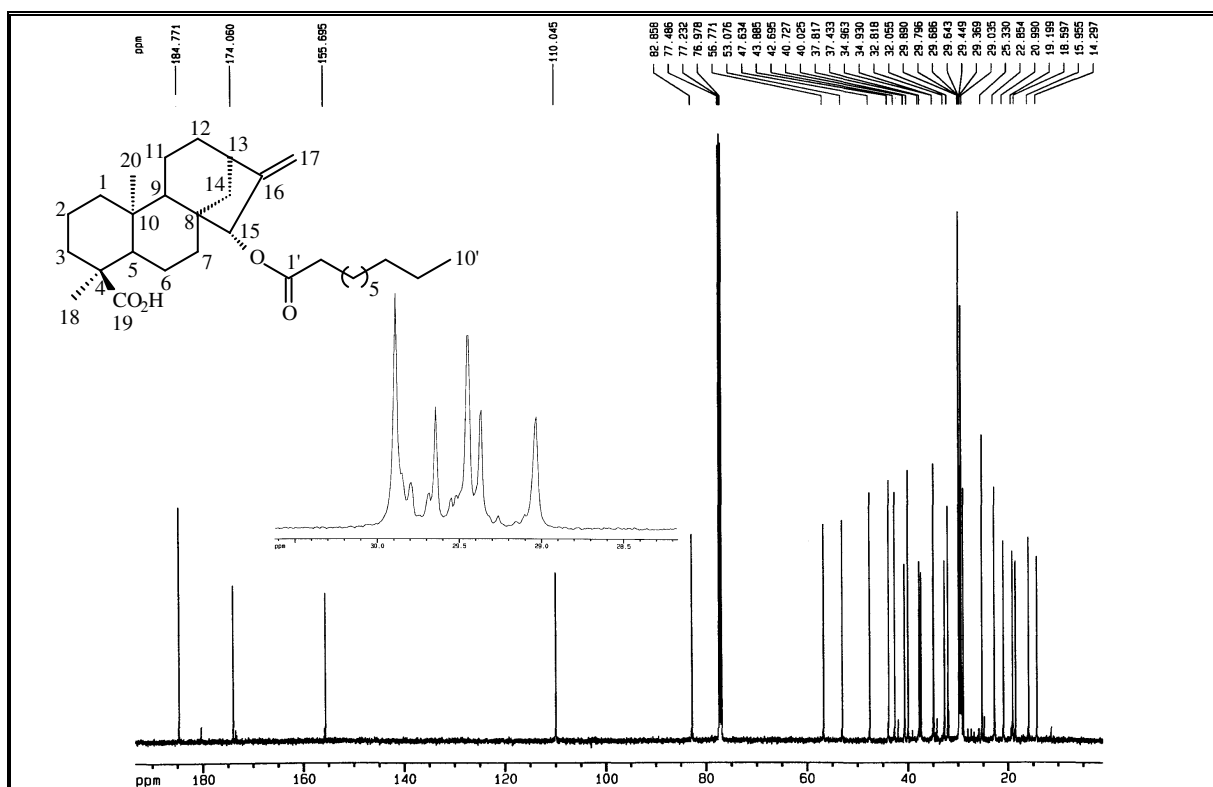


Figura 177. Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, CDCl_3) de EBE-4 (654).

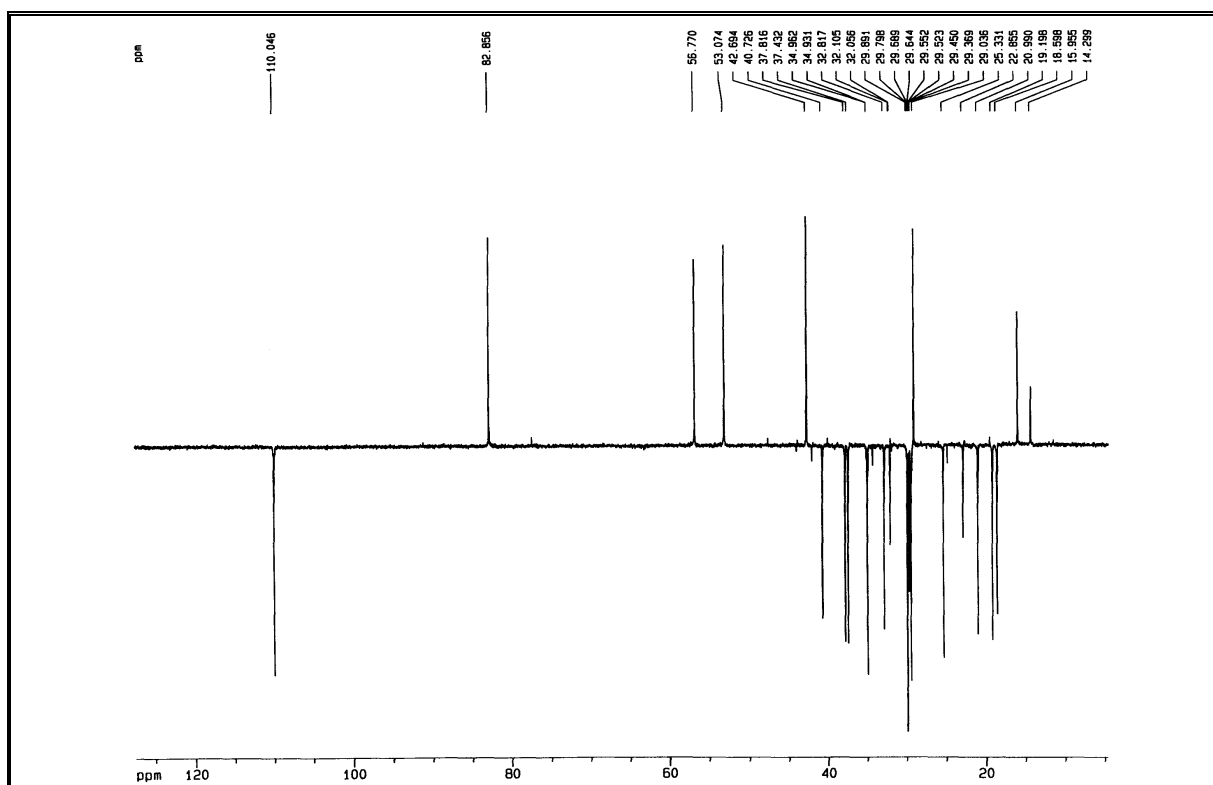


Figura 178. Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de EBE-4 (654).

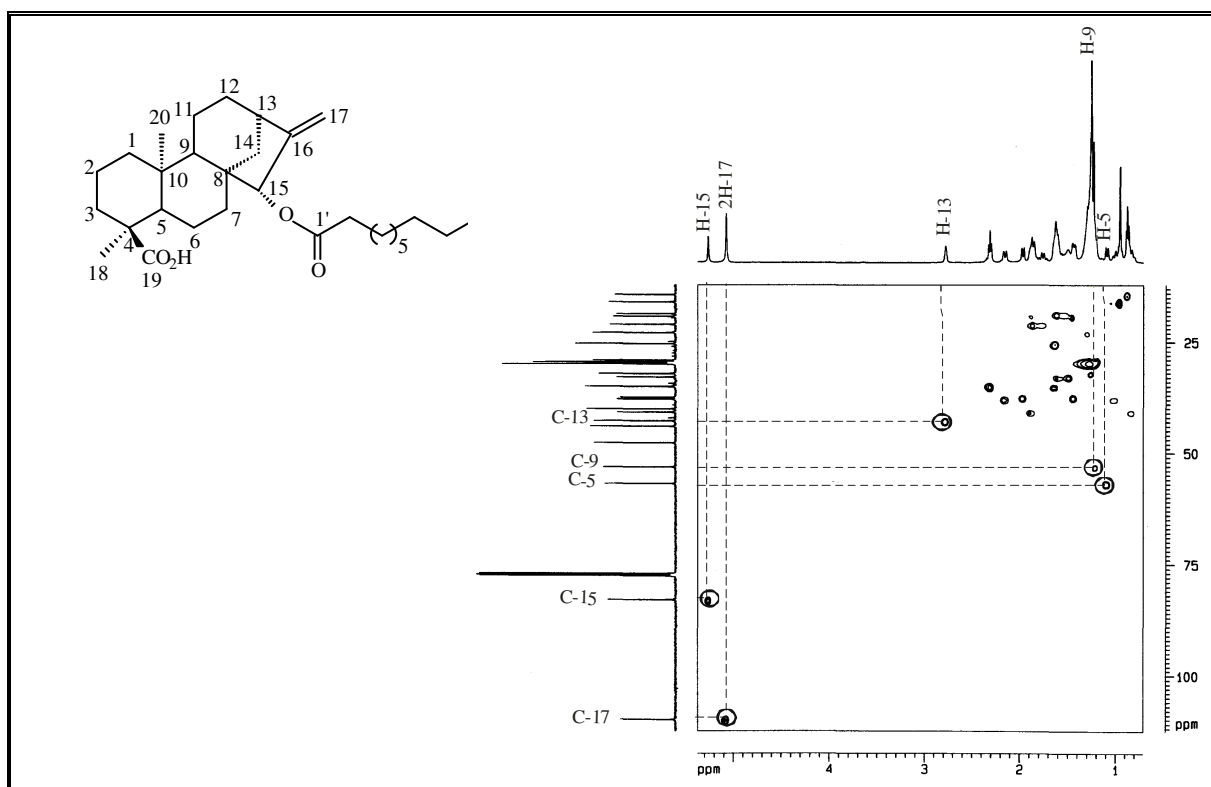


Figura 179. Espectro de RMN HMQC (500 e 125 MHz, CDCl_3) de EBE-4 (654).

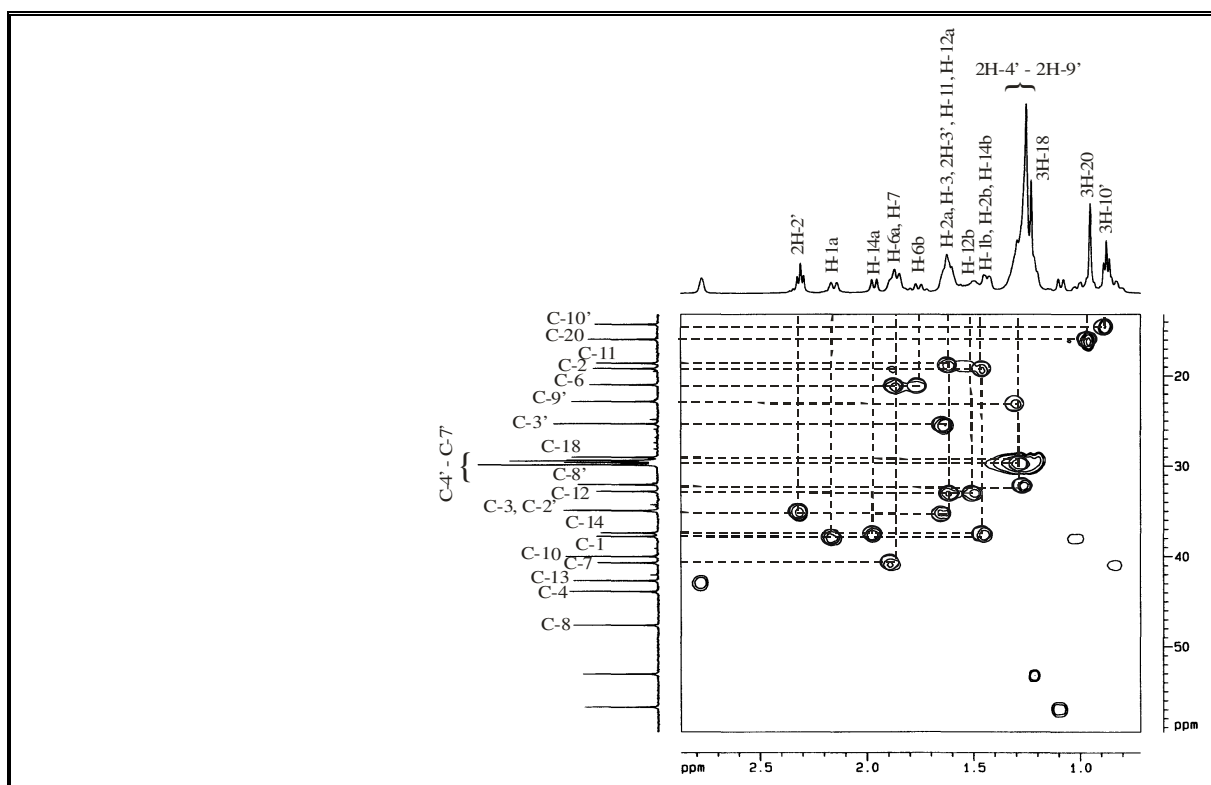


Figura 180. Espectro de RMN HMQC - expansão (500 e 125 MHz, CDCl_3) de EBE-4 (654).

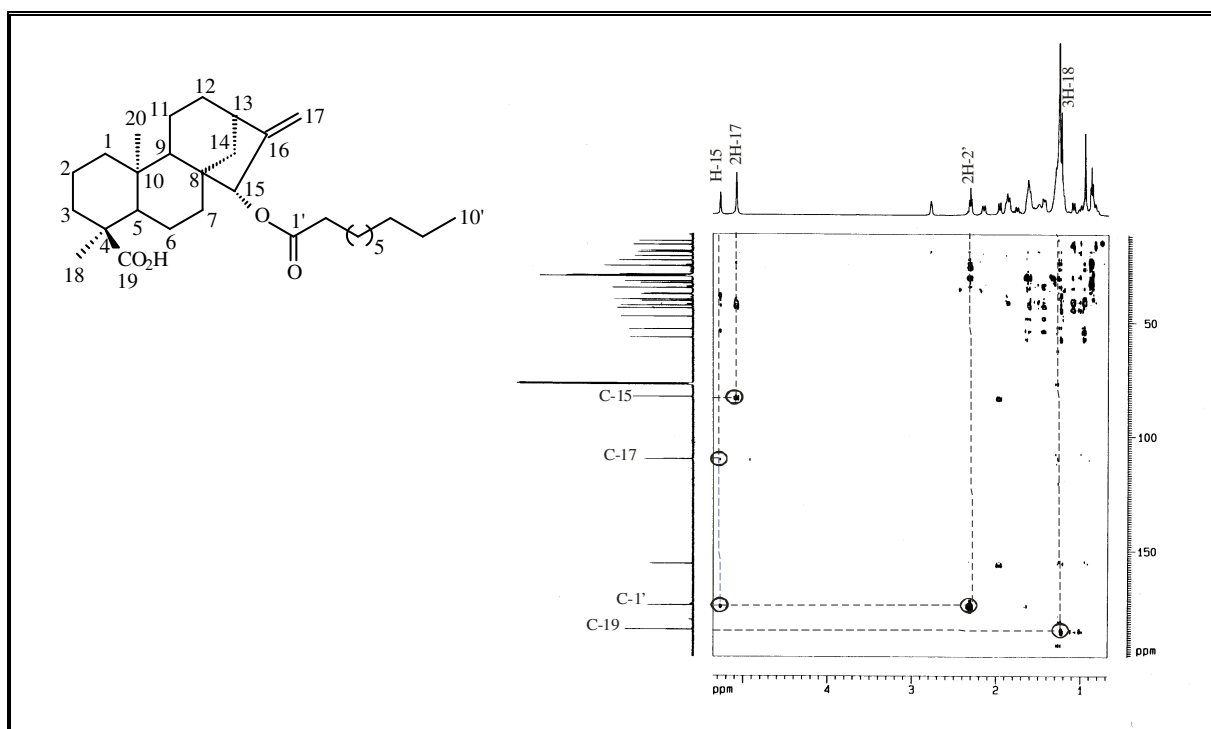


Figura 181. Espectro de RMN HMBC (500 e 125 MHz, CDCl_3) de EBE-4 (654).

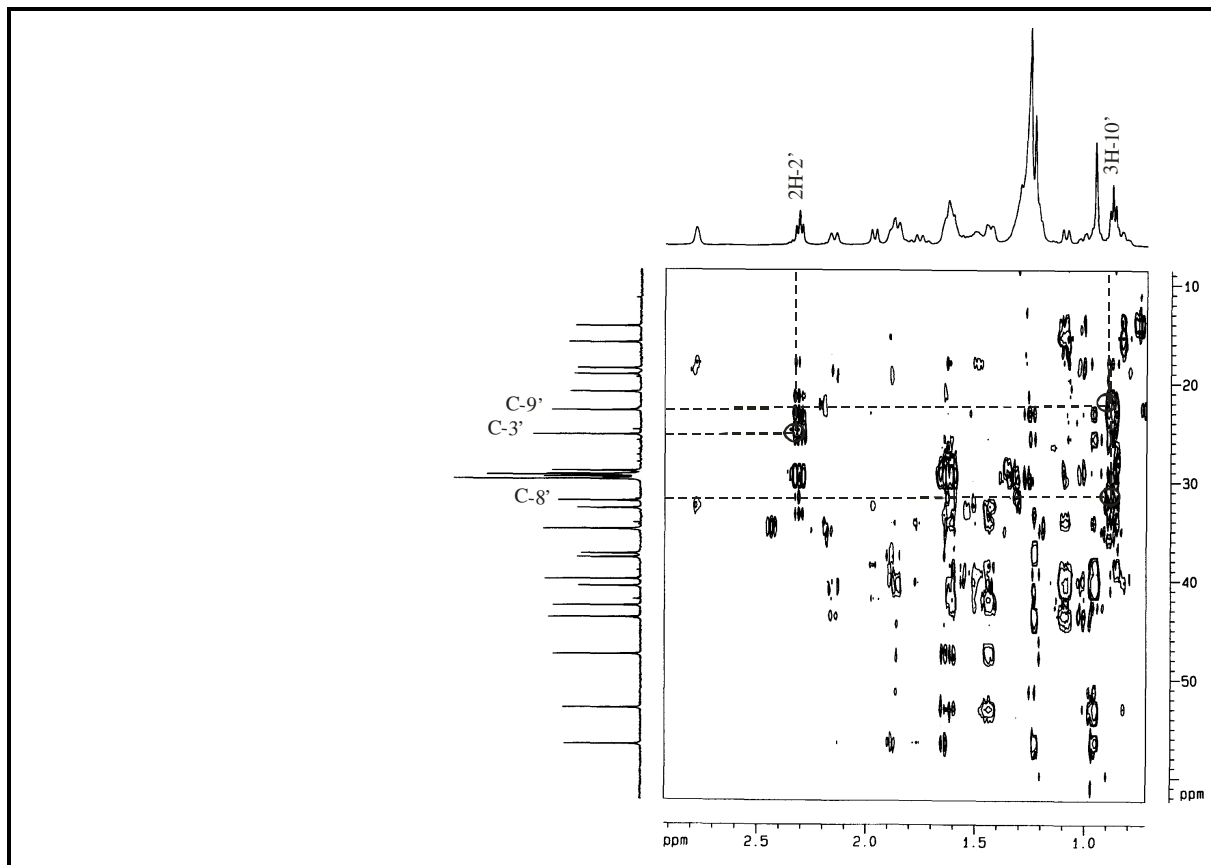


Figura 182. Espectro de RMN HMBC - expansão (500 e 125 MHz, CDCl_3) de EBE-4 (654).

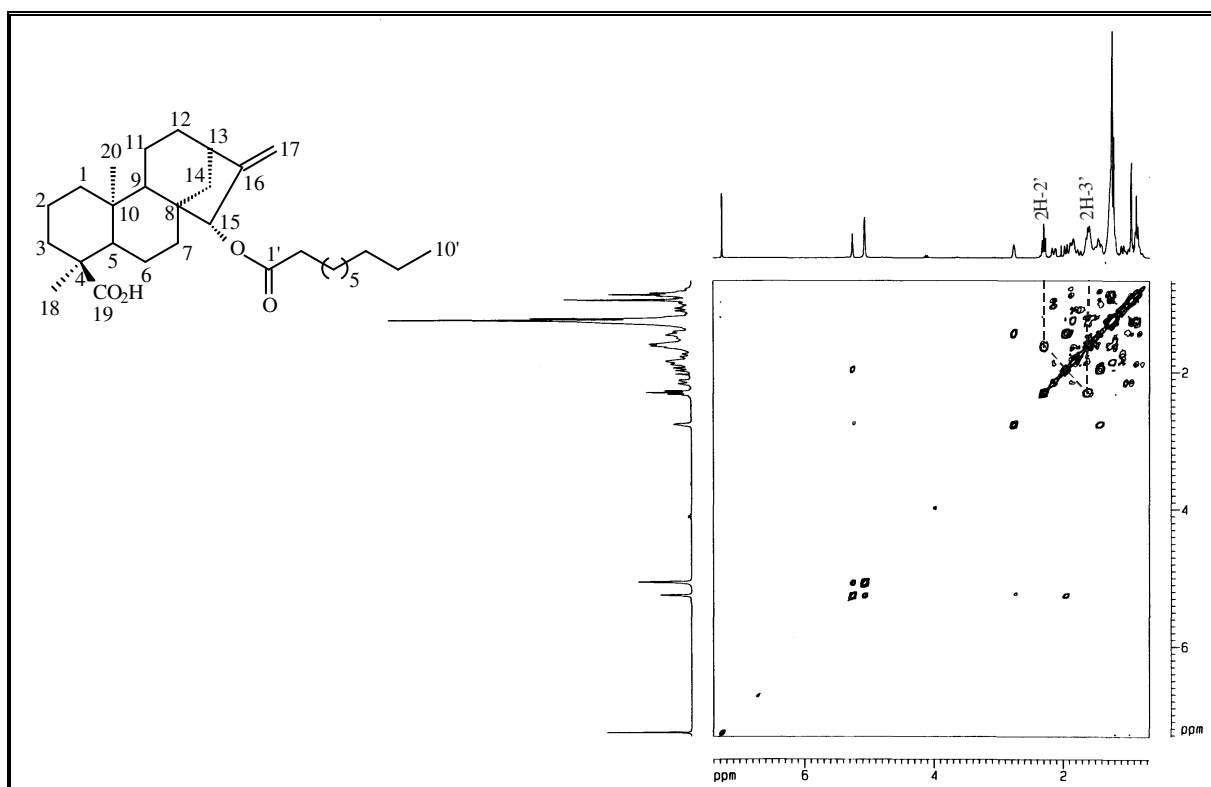


Figura 183. Espectro de RMN ^1H , ^1H – COSY (500 MHz, CDCl_3) de EBE-4 (654).

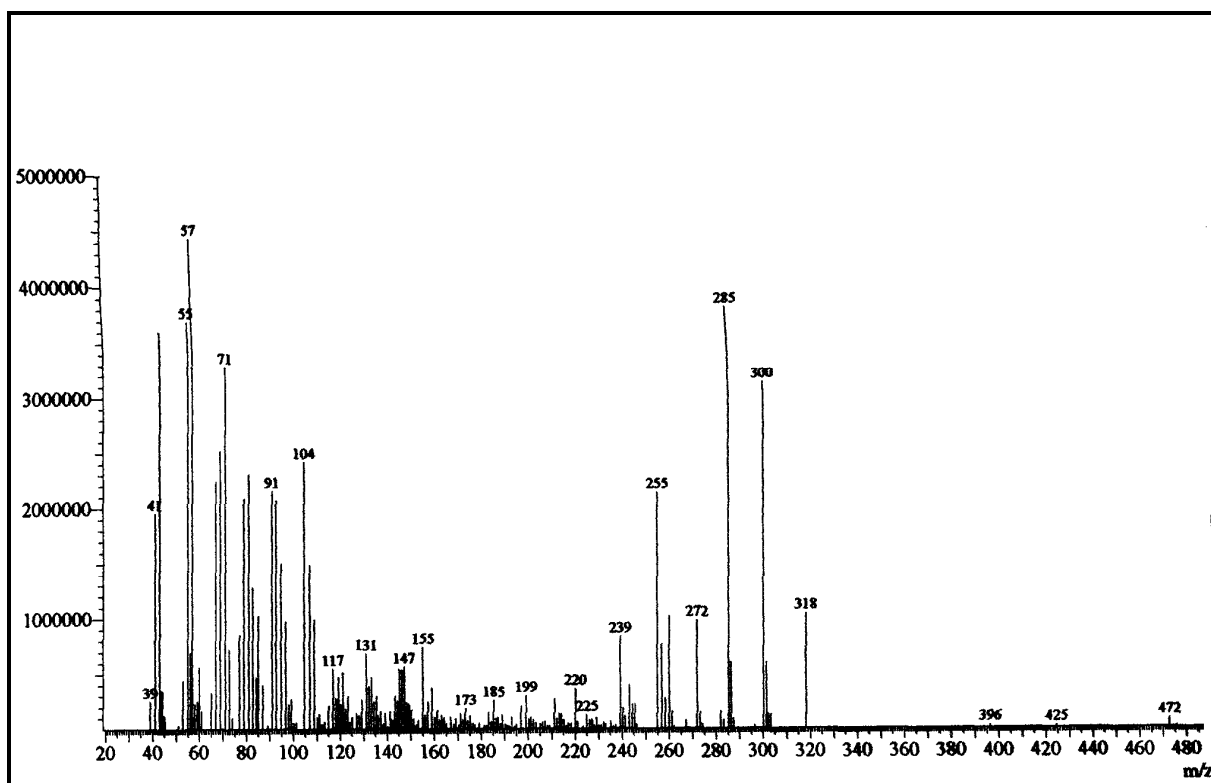


Figura 184. Espectro de massa de EBE-4 (654).

3.3.2 Transformação química de EBE-4 (654)

3.3.2.1 Reação de Epoxidação

EBE-4 foi submetido a uma reação de epoxidação, utilizando *m*-CPBA (item 4.7.1, pág. 361) de onde obteve-se um sólido branco amorfo, codificado de EBEP-4 (655).

A comparação dos espectros de RMN ^{13}C -BB [125 MHz, CDCl_3] de EBE-4 (Fig. 177, pág. 237) com EBEP-4 (Fig. 187, pág. 243), mostrou a ausência dos sinais em δ_{C} 155,7 (C-16) e 110,0 (C-17), referentes aos carbonos da dupla ligação exocíclica, e o surgimento dos sinais em δ_{C} 66,5 e 49,9, associados aos carbonos saturados metínico (C-16) e metilênico (C-17) ligados ao oxigênio do epóxido. Os deslocamentos químicos dos carbonos pertencentes ao anel oxirano também estão de acordo com dados registrados na literatura (Rahman et al., 1992).

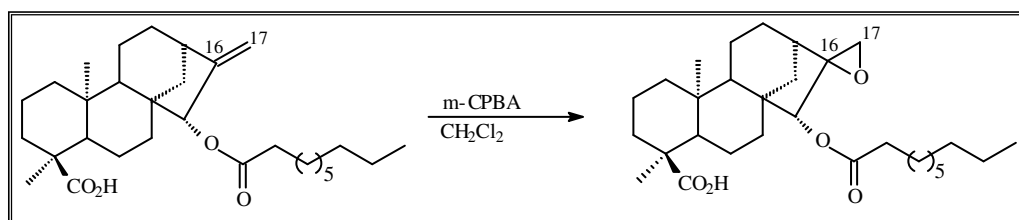


Figura 185. Reação de epoxidação de EBE-4.

De forma semelhante, o espectro de RMN ^1H [500 MHz, CDCl_3] (Fig. 186, pág. 243) de EBEP-4, quando comparado com o de EBE-4 (Fig. 175, pág. 236) revelou a ausência do sinal em δ_{H} 5,07 (s, H-17) e o aparecimento dos sinais em δ_{H} 3,05 (d, 5,6 Hz) e 2,76 (d, 5,6 Hz), relacionados aos hidrogênios metilênicos do epóxido. O sinal referente ao hidrogênio H-15 aparece em δ_{H} 4,71, região de maior proteção, ocasionada pelo efeito γ do átomo de oxigênio do epóxido.

O produto da epoxidação codificado de EBEP-4 foi caracterizado como sendo o ácido ácido 15 α -decanoiloxi-cauran-16 α ,17-epoxi-19-óico. De acordo com o levantamento bibliográfico este diterpeno não foi isolado como produto natural e está sendo citado pela primeira como produto de reação.

Ácido 15 α -decanoiloxi-cauran-
16 α ,17-epoxi-19-óico

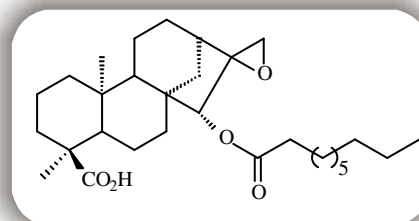
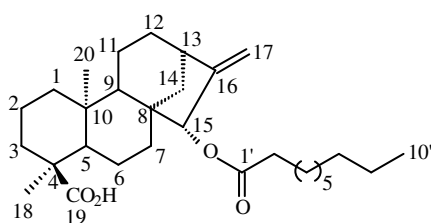


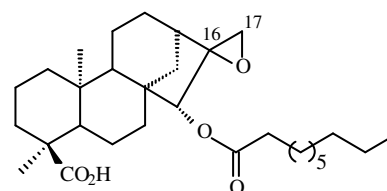
Tabela 48. Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^{13}C (CDCl_3) de EBEP-4 (**655**).

C	EBE-4	EBEP-4	*Lit.
	δ_{C}	δ_{C}	δ_{C}
1	37,8	37,9	40,0
2	19,2	19,2	19,3
3	34,9	35,3	41,9
4	43,9	43,8	33,2
5	56,8	56,9	55,8
6	20,9	21,0	20,1
7	40,7	40,9	38,5
8	47,6	47,9	45,3
9	53,1	53,1	56,1
10	40,0	40,0	39,2
11	18,6	19,9	18,7
12	32,8	29,1	33,1
13	42,7	41,4	42,9
14	37,4	36,5	36,7
15	82,9	82,2	48,8
16	155,7	66,5	66,2
17	110,0	49,9	50,2
18	29,0	29,1	21,5
19	184,8	182,9	33,6
20	15,9	16,2	17,6
1'	174,1	174,0	-
2'	34,9	34,4	-
3'	25,3	25,3	-
4'-7'	29,9-29,3	29,9-29,4	-
8'	32,0	32,1	-
9'	22,8	22,9	-
10'	14,3	14,3	-

*Deslocamentos químicos da literatura (Rahman et al., 1992)



EBE-4



EBEP-4

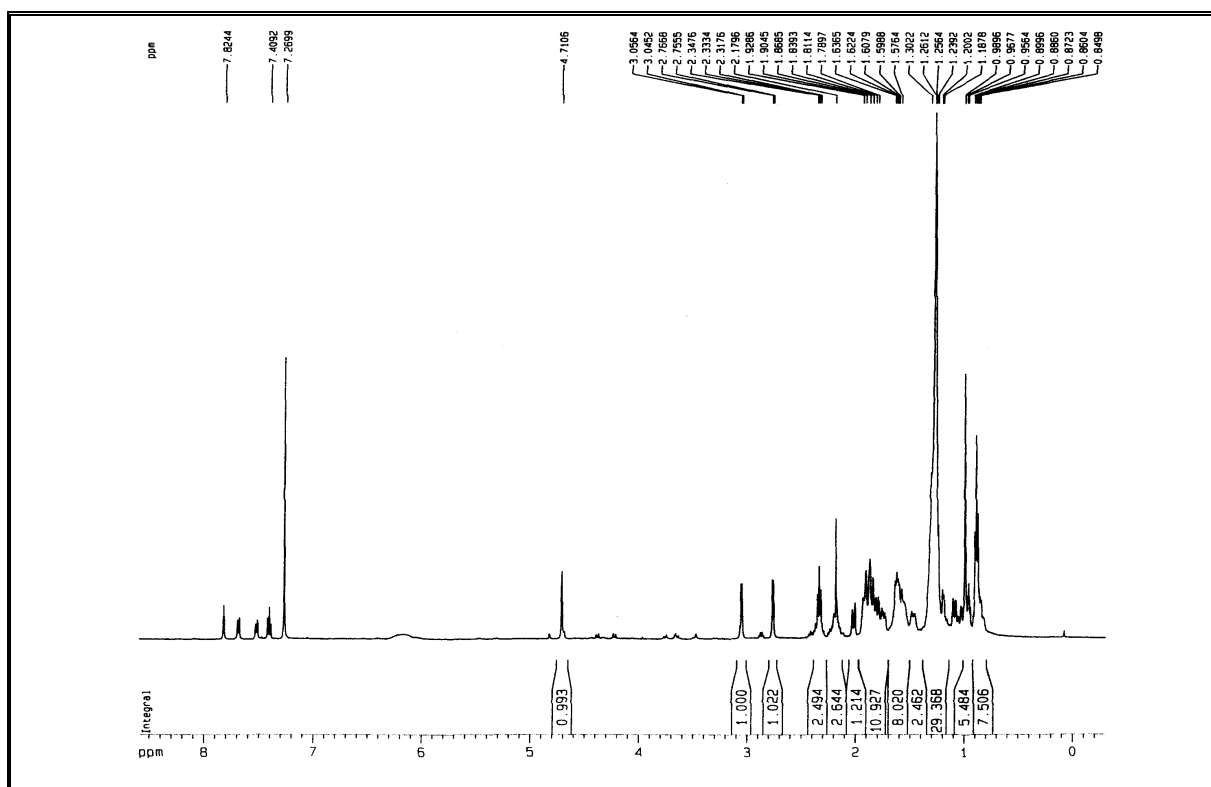


Figura 186. Espectro de RMN ^1H (125 MHz, CDCl_3) de EBEP-4 (655).

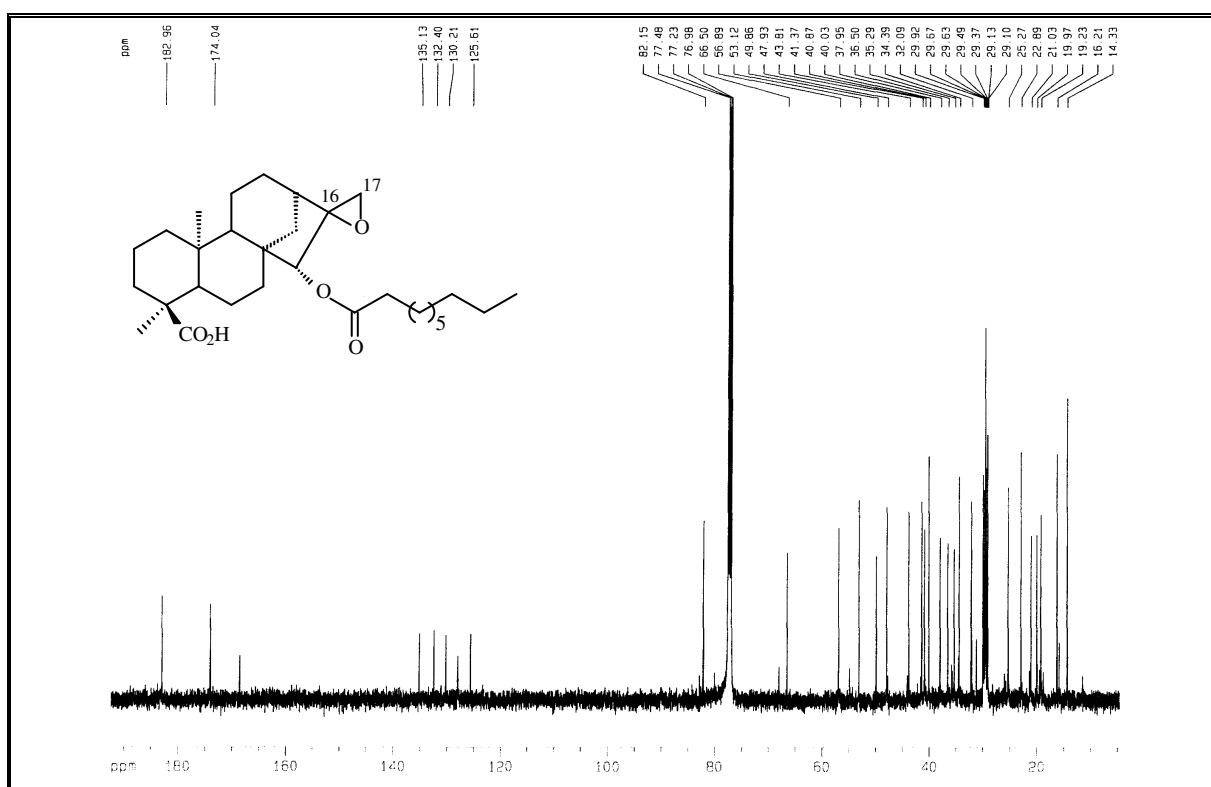


Figura 187. Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, CDCl_3) de EBEP-4 (655).

3.3.3 Determinação estrutural de EBE-7 (656)

O tratamento cromatográfico da fração hexano/AcOEt 20%, obtida do extrato hexânico, das flores de *E. betonicaeforme* (item 4.6.3.2, pág. 350, Fluxograma 9, pág. 356) possibilitou o isolamento da substância codificada de EBE-7, que se apresentou sob a forma de uma resina incolor.

Observou-se no espectro de infravermelho (Fig. 188, pág. 247) a presença de uma banda larga em 3425 cm^{-1} , que juntamente com a banda em 1701 cm^{-1} evidenciam a função ácido carboxílico. Bandas em 2933 e 2852 cm^{-1} , foram indicativas de deformação axial de C-H, enquanto as bandas na faixa de 1252 a 1019 cm^{-1} são características de deformação axial de ligação C-O.

O espectro de RMN ^{13}C -BB [125 MHz, CDCl_3] (Fig. 190, pág. 248) apresentou 20 linhas espectrais, ressaltando a natureza diterpênica de EBE-7.

A análise comparativa entre os espectros BB e DEPT 135° (Fig. 191, pág. 248) possibilitou identificar cinco carbonos metínicos, nove carbonos metilênicos, dois carbonos metílicos e cinco carbonos não-hidrogenados, como mostrado na Tabela 49, representada abaixo.

Tabela 49. Padrão de hidrogenação determinado através da análise comparativa entre os espectros de RMN ^{13}C -BB e DEPT 135° de EBE-7.

C	CH	CH ₂	CH ₃	Fórmula molecular
183,3 (C=O) ^a	82,9 (C-O) ^b	108,6	29,2	
160,5	57,2	40,8	16,1	
47,9	53,5	38,0		
43,9	42,5	36,4		
40,0		35,4		
		32,8		
		21,2		
		19,3		
		18,5		
5C	4CH	9CH₂	2CH₃	C₂₀H₃₀O₃

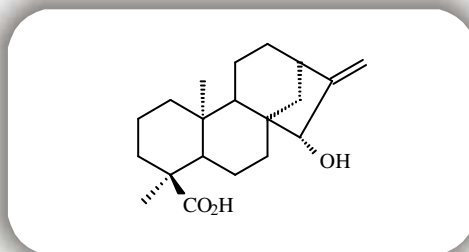
a – carbonila de ácido ; b - um átomo de oxigênio ligado a um átomo de carbono sp^3

A fórmula molecular foi confirmada através do espectro de massa (Fig. 194, pág. 250), que mostrou o pico do íon molecular $[\text{M}]^+$ em m/z 318 (5%). Exceto pelos sinais

referentes ao grupo acila, todos os deslocamentos químicos observados nos espectros de RMN de EBE-7 foram semelhantes àqueles de EBE-4. Considerando o deslocamento químico e o padrão de hidrogenação, o sinal em δ_C 183,3 foi associado a uma carbonila de ácido carboxílico, corroborando com a informação obtida no espectro de infravermelho; os sinais em δ_C 108,6 (CH_2) e δ_C 160,5 (CH), representam uma dupla ligação exocíclica, e o sinal em δ_C 82,9 um carbono oximetínico.

As correlações inequívocas de todos os átomos de carbono e hidrogênio foram determinadas com o auxílio do espectro HMQC (Figs. 192 e 193, pág. 249) e comparação com dados registrados na literatura (Tabela 50, pág 246).

Com base nas informações aqui descritas e comparação com dados da literatura (Nascimento e Oliveira, 2001), pode-se concluir que a substância em discussão trata-se do ácido 15 α -hidroxi-caur-16-en-19-óico, conhecido também como ácido grandiflórico. Este diterpeno, anteriormente isolado de em espécies dos gêneros *Mikania* (Lobitz et al., 1998; Nascimento e Oliveira, 2001) e *Austroeupatorium* (Oberti et al., 1976), está sendo registrado pela primeira vez no gênero *Eupatorium*.

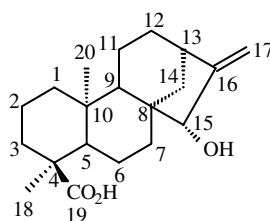


Ácido 15 α -hidroxi-caur-16-en-19-óico

Tabela 50. Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^1H e ^{13}C (CDCl_3) de EBE-7 (**656**).

C	HMQC		Lit. ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$)*	Lit. (CDCl_3)**
	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}	δ_{C}
1	38,0	2,18 (dl, $J = 8,0$) 1,04 (m)	38,7	40,7
2	19,3	1,61 (m) 1,45 (m)	19,8	19,1
3	35,4	1,76 (t, $J = 5,9$); 1,38 (m)	36,4	37,9
4	43,9	-	43,9	43,7
5	57,2	1,09 (d, $J = 11,9$)	57,2	57,0
6	21,2	1,94 (m); 1,78 (m)	22,0	21,0
7	40,9	1,88 (m); 0,82 (m)	41,2	36,3
8	47,9	-	48,4	47,8
9	53,5	1,04 (m)	54,0	53,4
10	40,0	-	40,2	38,9
11	18,5	1,61 (m); 1,41 (m)	18,7	18,3
12	32,8	1,61 (m); 1,41 (m)	33,1	32,6
13	42,5	2,75 (sl)	42,9	42,3
14	36,4	-	36,7	35,3
15	82,9	3,82 (s)	82,7	82,7
16	160,5	-	161,3	160,4
17	108,6	5,22 (s) 5,09 (s)	117,8	108,3
18	29,2	1,27 (s)	29,3	29,0
19	183,3	-	180,3	182,8
20	16,1	0,97 (s)	16,3	15,9

Deslocamentos químicos da literatura (*Nascimento; Oliveira, 2001; **Lobitz, et al., 1998). Constante de acoplamento (J) em Hz



EBE-7

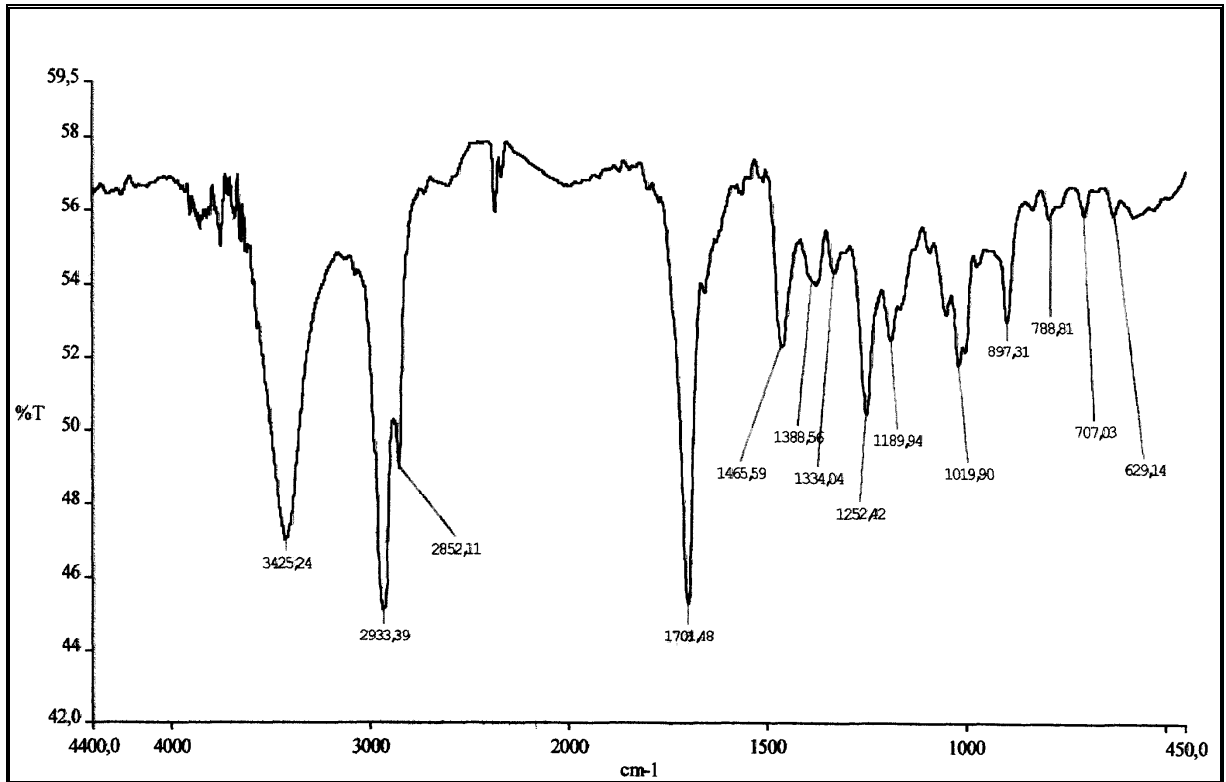


Figura 188. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBE-7 (656).

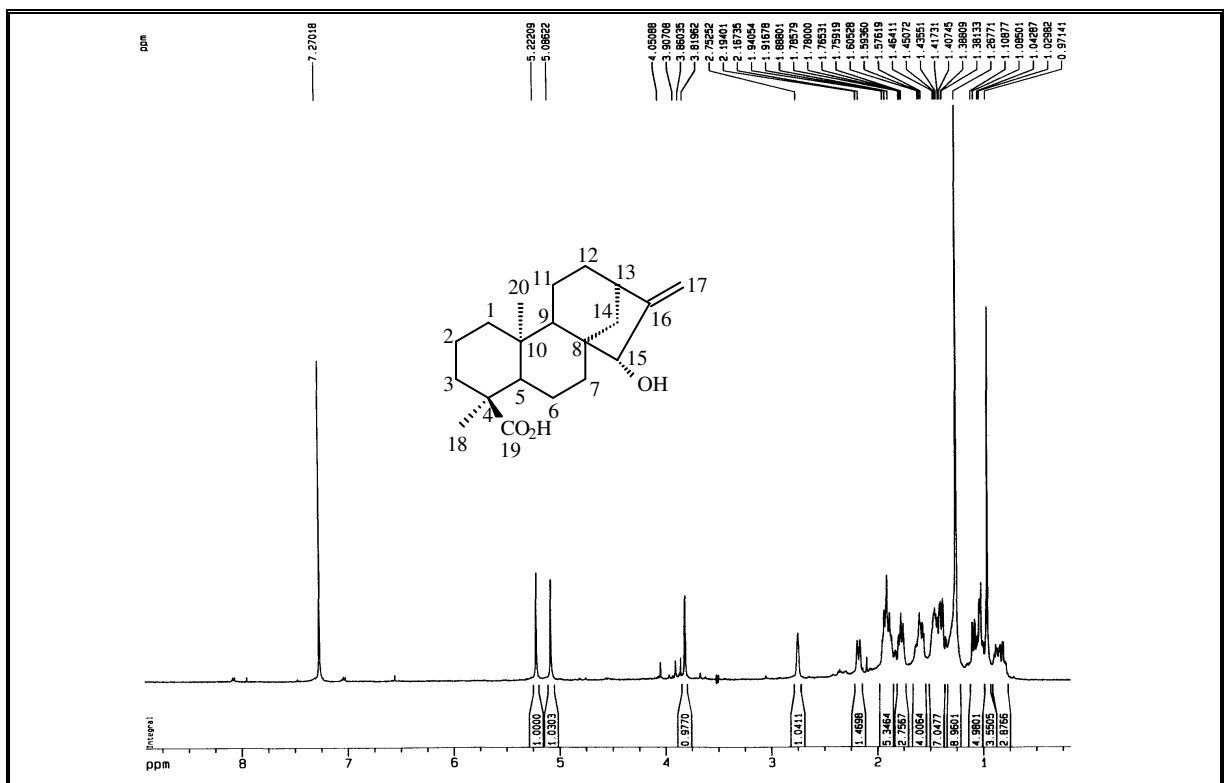


Figura 189. Espectro de RMN ¹H (125 MHz, CDCl₃) de EBE-7 (656).

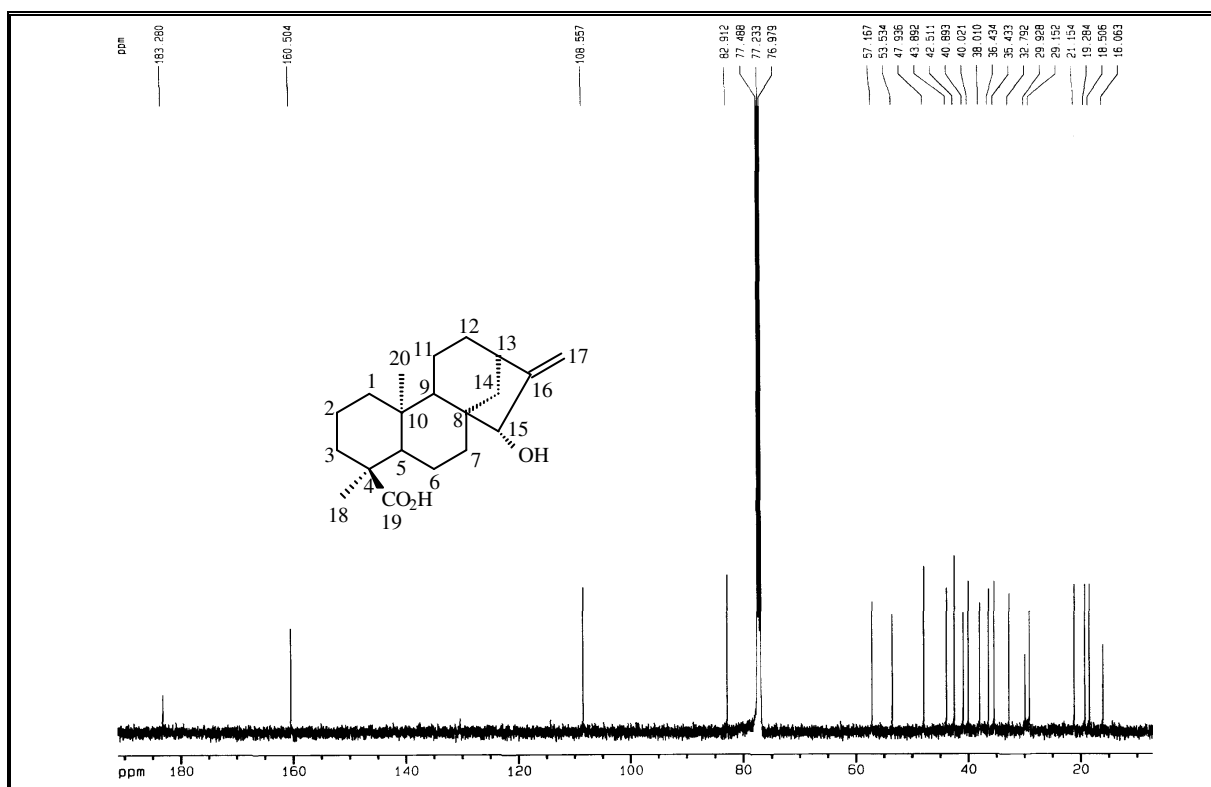


Figura 190. Espectro de RMN ¹³C-BB (125 MHz, CDCl₃) de EBE-7 (656).

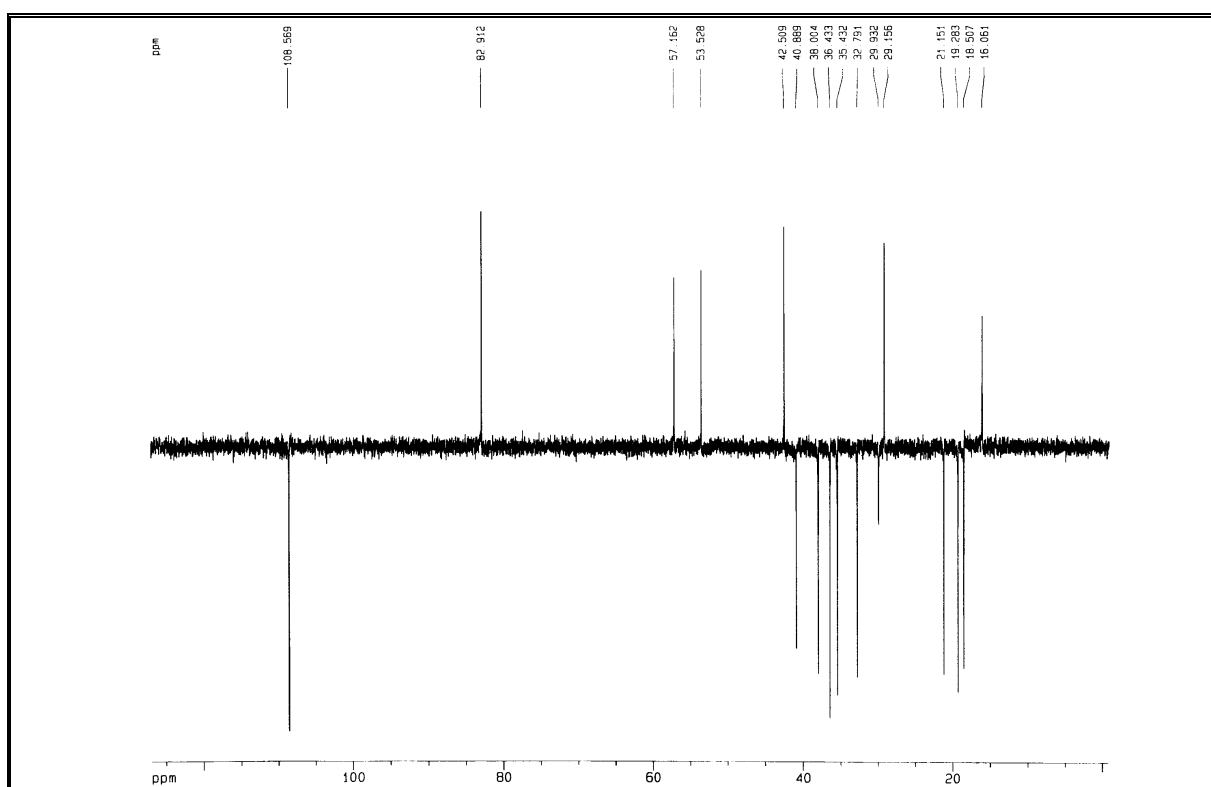


Figura 191. Espectro de RMN ¹³C – DEPT 135° (125 MHz, CDCl₃) de EBE-7 (656).

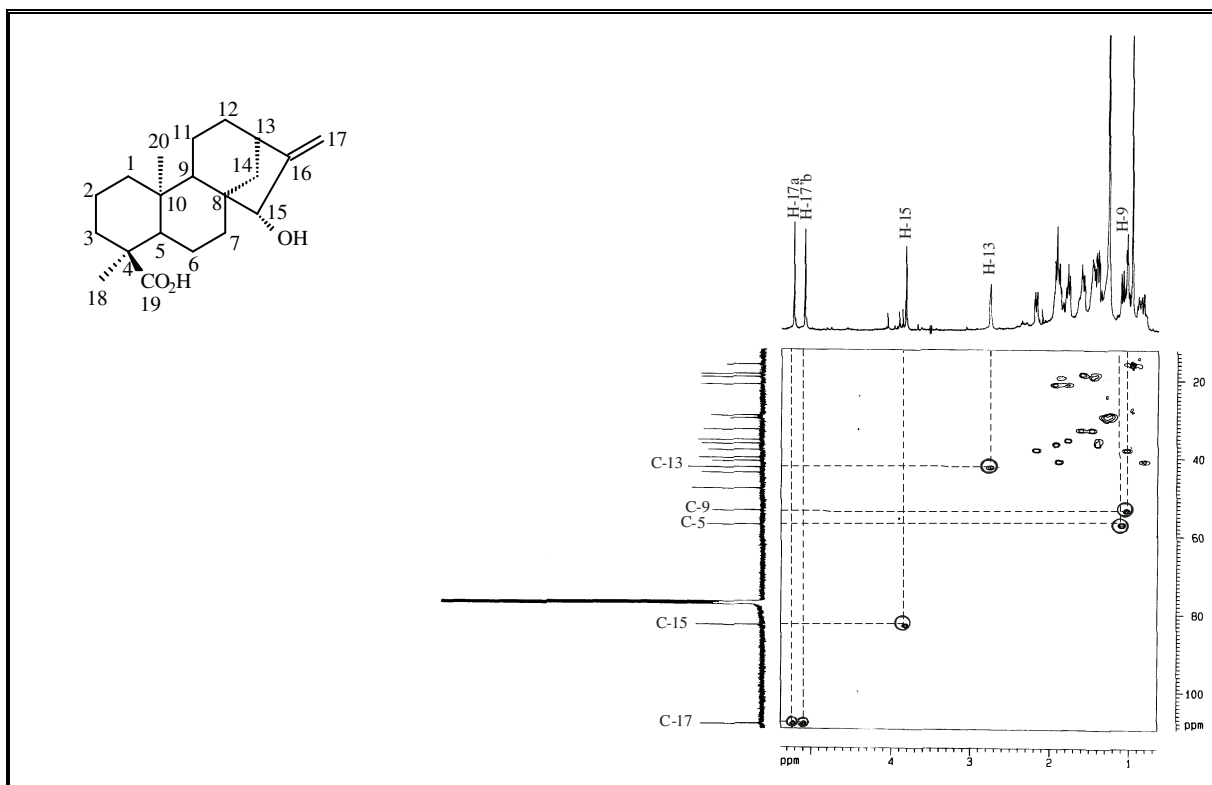


Figura 192. Espectro de RMN HMQC (500 e 125 MHz, CDCl_3) de EBE-7 (**656**).

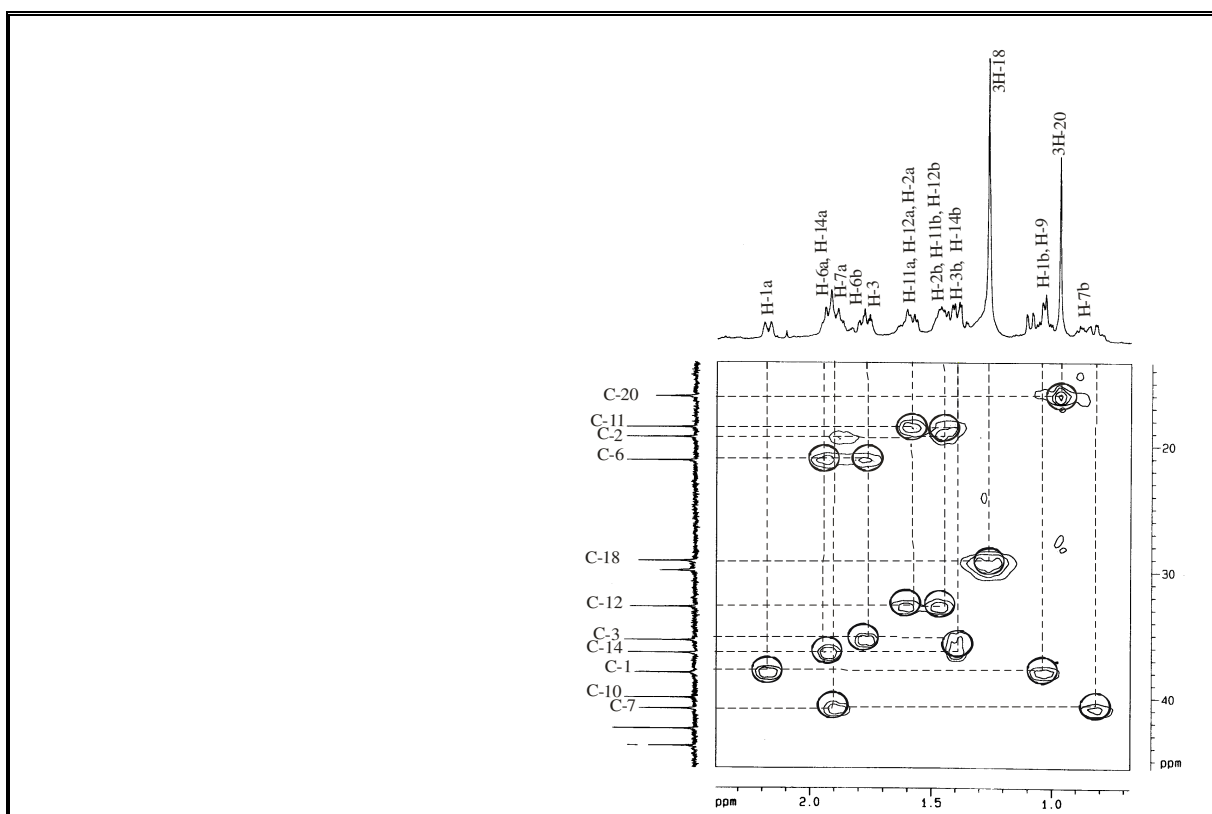


Figura 193. Espectro de RMN HMQC – expansão (500 e 125 MHz, CDCl_3) de EBE-7 (**656**).

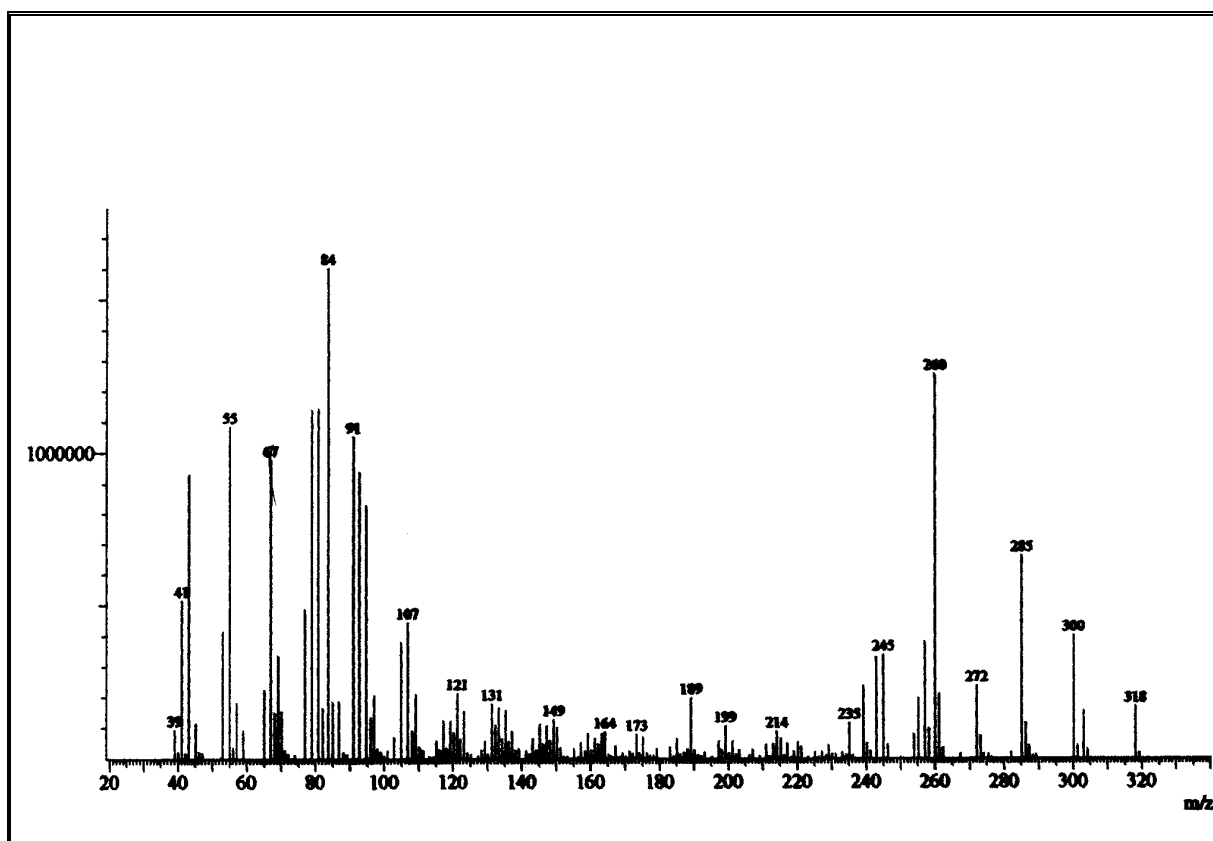


Figura 194. Espectro de massa de EBE-7 (656).

3.4 Elucidação estrutural das lactonas

3.4.1 Determinação estrutural de EBE-8 (657)

O tratamento cromatográfico da fração hexano/AcOEt 50%, obtida da coluna filtrante do extrato hexânico das flores de *Eupatorium betonicaeforme* (item 4.6.3.3, pág. 352, Fluxograma 9, pág. 356), possibilitou o isolamento de uma substância sob a forma de um sólido cristalino, codificada de EBE-8, com ponto de fusão na faixa de 164,2-164,7 °C.

O espectro de absorção na região do infravermelho (Fig. 196, pág. 255) apresentou uma banda em 3437 cm⁻¹, indicando a presença de hidroxila, bandas em 1736 e 1699 cm⁻¹, características de vibrações de deformação axial de carbonila de éster e cetona, respectivamente, além das absorções em 1257 a 1007 cm⁻¹, referentes à deformação axial de ligação C-O.

O espectro de RMN ¹³C-BB [75 MHz, CDCl₃] (Fig. 198, pág. 256) revelou a presença de vinte linhas espectrais, sendo nove em região de carbono com hibridação sp² e onze em região de carbono com hibridação sp³. A análise comparativa entre os espectros BB e DEPT 135° (Fig. 199, pág. 256) possibilitou identificar a presença de seis carbonos metínicos dentre os quais os sinais em δ_C 76,3 e 71,7 correspondentes a carbonos oxigenados, três carbonos metilênicos, quatro carbonos metílicos e sete carbonos não-hidrogenados, sendo os sinais em δ_C 216,1; 169,8 e 167,1 de carbonila de cetona e éster.

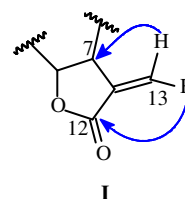
De acordo com os dados acima foi possível construir a Tabela abaixo e chegar a fórmula molecular C₂₀H₂₆O₇, a qual apresenta oito insuficiências de hidrogênios.

Tabela 51. Padrão de hidrogenação determinado através da análise comparativa entre os espectros de RMN ¹³C-BB e DEPT 135° de EBE-8.

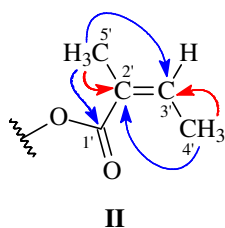
C	CH	CH ₂	CH ₃	Fórmula molecular
216,1 (C=O) ^a	139,2	120,4	26,5	
169,8 (C=O) ^b	126,5	39,1	20,8	
167,1 (C=O) ^b	80,1 (C-OH)	36,8	19,4	
145,4	76,3 (C-O) ^c		16,1	
138,2	71,7 (C-O) ^{c'}			
128,7	50,4			
82,0 (C-OH)				
7C	6CH	3CH₂	4CH₃	C₂₀H₂₆O₇

a – carbonila de cetona; b – carbonila de éster; c, c' – átomo de oxigênio comum a dois carbonos (um sp² e outro sp³)

O espectro de RMN ^1H [300 MHz, CDCl_3] (Fig. 197, pág. 255) revelou a presença de dois dubletos, um em δ_{H} 6,11 e outro em 5,43, ambos apresentando constante de acoplamento de 3,2 Hz, os quais foram correlacionados no espectro HMQC (Fig. 200, pág. 257), com o sinal de carbono em δ_{C} 120,4 (C-13, CH_2) e no espectro HMBC (Fig. 202, pág. 258), mostraram acoplamento a três ligações com os sinais de carbono em δ_{C} 169,8 (C=O) e 50,4 (CH), sugerindo a presença de um grupo exometilênico adjacente a uma carbonila de éster, representado pelo fragmento estrutural I.



No espectro HMBC os sinais em δ_{H} 1,82 (s, 3H-5') e 1,93 (dq, $J = 7,3$ e 1,4 Hz, 3H-4'), ambos referentes a metilas, revelaram acoplamento com os carbonos olefínicos em δ_{C} 128,7 (C-2') e 139,2 (C-3'). Adicionalmente o sinal em δ_{H} 1,82 apresentou correlação com o sinal em δ_{C} 167,1 (C-1'), indicando a presença de uma sub-unidade



relativa a um éster angeloil (Bohlmann, 1983). Estes dados permitiram construir o fragmento estrutural II, confirmado pela análise comparativa com dados da literatura (Shen, et al., 2005) e pelo espectro de massa (70 eV) (Fig. 205, pág. 259), o qual forneceu o pico em m/z 83 $[\text{C}_3\text{H}_7\text{O}]^+$ (pico base), correspondente a este fragmento.

Seguramente, o sinal em δ_{C} 216,6 é condizente com uma carbonila de cetona, enquanto os sinais em δ_{C} 145,4 (C-4) e 126,5 (CH-5) justificam uma dupla ligação trissubstituída. No espectro HMBC a correlação entre o sinal em δ_{H} 1,87 (d, $J = 1,3$ Hz) com os sinais de carbono em δ_{C} 145,4 (C-4) ($^2J_{\text{CH}}$) e 126,5 (CH) ($^3J_{\text{CH}}$) revela um grupamento metil-vinil.

Da mesma forma a presença de grupos hidroxilas nos carbonos 9 e 10, foi confirmada através das correlações entre o sinal em δ_{H} 4,35 (H-9) com os sinais de carbono em δ_{C} 71,7 (C-8, $^2J_{\text{CH}}$), 82,0 (C-10, $^2J_{\text{CH}}$) e 216,6 (C-1, $^3J_{\text{CH}}$).

Com base nos dados espectrais discutidos, justificou-se seis das oito insuficiências de hidrogênios, restando apenas duas, as quais foram atribuídas a dois ciclos na molécula.

Através do acoplamento a três ligações, observado no espectro de HMBC, entre o hidrogênio em δ_{H} 5,86 (H-8) e os sinais de carbonos em δ_{C} 167,1 (C-1') e 76,3 (C-6), foi possível determinar a posição da unidade angeloil. A Figura 195, pág 253, mostra os principais acoplamentos a duas e três ligações para EBE-8.

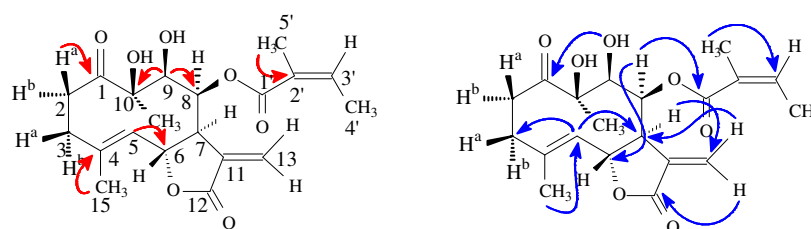


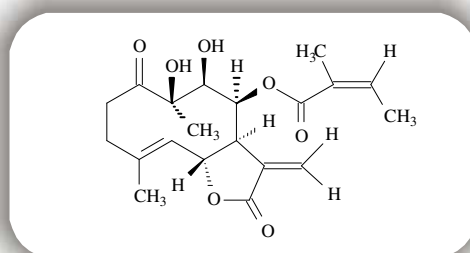
Figura 195. Acoplamentos a longa distância (^1H , ^{13}C – HMBC) de EBE-8 (**657**).

De acordo com o espectro ^1H - ^1H COSY (Fig. 203, pág, 258) observou-se o acoplamento entre os sinais de hidrogênio em δ_{H} 4,92 (H-5) e 5,21 (H-6), e deste último com o sinal de hidrogênio em δ_{H} 2,96 (H-7).

A configuração relativa inferida para o grupo metila ligado ao carbono oxigenado C-10 foi deduzida através do espectro NOESY (Fig. 204, pág. 259), o qual revelou interação espacial entre os hidrogênios em δ_{H} 1,48 (3H-14) e os hidrogênios em δ_{H} 4,35 (H-9) e 3,64 (H-2b).

Através das informações relacionadas acima, e comparação com dados de RMN ^1H registrados na literatura (Bohlmann, 1984), pode-se concluir que EBE-8 trata-se de uma lactona sesquiterpênica de esqueleto germacranolido, denominada de 8β -angeloiloxi- 9β , 10β -di-hidroxi-1-oxo-germacra- $4E$, $11(13)$ dien- $12,6\alpha$ -olido. Esta substância foi previamente isolada de espécies do gênero *Trichogonia* (Asteraceae), porém este é o primeiro registro no gênero *Eupatorium*. Vale ressaltar que os dados de RMN ^{13}C deste metabólito secundário estão sendo registrados na literatura pela primeira vez (Albuquerque et al., 2006).

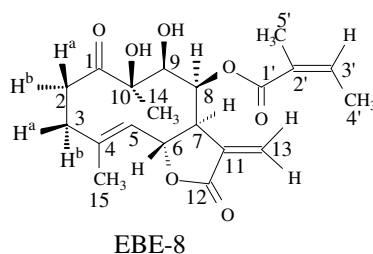
O potencial citotóxico deste metabólito secundário foi avaliado empregando-se linhagens de células tumorais humana: leucemia (HL60 e CEM), colon (HCT8), mama (MCF7) e melanoma-murino (P16). Exceto para câncer de mama, cujo valor de IC_{50} foi na faixa de 5,24 a 7,16 $\mu\text{g}/\text{mL}$, para todas as outras linhagens o composto testado apresentou significativa citotoxicidade, especialmente quando utilizou-se células leucêmicas, cujos valores de IC_{50} foram de 2,21 a 4,00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ para HL60 e de 1,27 a 1,71 $\mu\text{g}/\text{mL}$ para CEM.



8β -Angeloiloxi- 9β , 10β -di-hidroxi-1-oxo-germacra- $4E$, $11(13)$ dien- $12,6\alpha$ -olido

Tabela 52. Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^1H e ^{13}C ($(\text{CD}_3)_3\text{CO}$) de EBE-8 (**657**).

C	HMQC		HMBC		Lit.* δ_{H}
	δ_{C}	δ_{H}	$^2J_{\text{C-H}}$	$^3J_{\text{C-H}}$	
1	216,6	-	H-2a	H-9	
2	39,1	3,64 (ddd, $J = 3,0; 13,6; 16,6$) 2,25 (dt, $J = 13,7$)			3,56 (ddd) 2,28 (ddd)
3	36,8	2,96 (ddd, $J = 2,8$) 2,16 (dt, $J = 3,0; 11,9$)	H-2a	H-5	2,95 (ddd) 2,17 (ddd)
4	145,4	-	3H-15; H-3b	H-2b, H-6	-
5	126,5	4,92 (dl, $J = 10,4$)	H-6	H-3a, H-3b H-7, H-15	4,93 (d, largo)
6	76,3	5,21 (dd, $J = 7,8; 10,4$)	H-5	H-8	5,11 (dd)
7	50,4	2,96 (dd, $J = 2,8; 7,8$)		H-13a, H-13b H-5, H-9	2,85 (dddd)
8	71,7	5,86 (dd, $J = 2,5; 3,9$)	H-9		5,92 (dd)
9	80,1	4,35 (dd, $J = 4,1; 6,4$)	HO-10		4,38 (dd)
10	82,0	-	H-9	HO-10	-
11	138,2	-			-
12	169,8	-		H-13a	-
13	120,4	6,11 (d, $J = 3,2$) 5,43 (d, $J = 3,2$)		H-7	6,29 (d) 5,59 (d)
14	26,5	1,48 (s)		H-9	1,53 (s)
15	19,4	1,87 (d, $J = 1,3$)		H-5	1,86 (d)
1'	167,1	-		H-5';H-8	-
2'	128,7	-	H-5'	H-4'	-
3'	139,2	6,13 (m)	H-4'	H-5'	6,17 (qq)
4'	16,1	1,93 (dq, $J = 1,4; 7,3$)			1,98 (qq)
5'	20,8	1,82 (quint. $J = 1,4$)			1,88 (dq)

*Deslocamentos químicos da literatura (Bohlmann, 1984d). Constante de acoplamento (J) em Hz

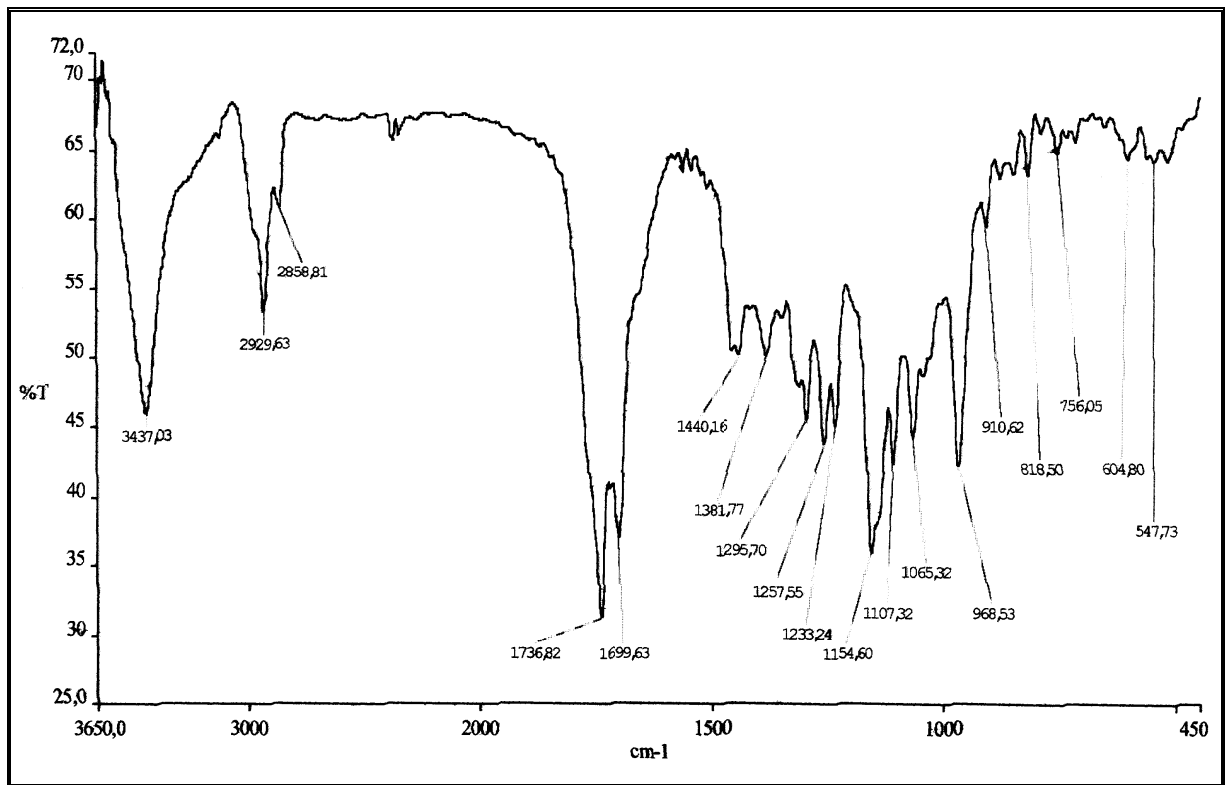


Figura 196. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBE-8 (657).

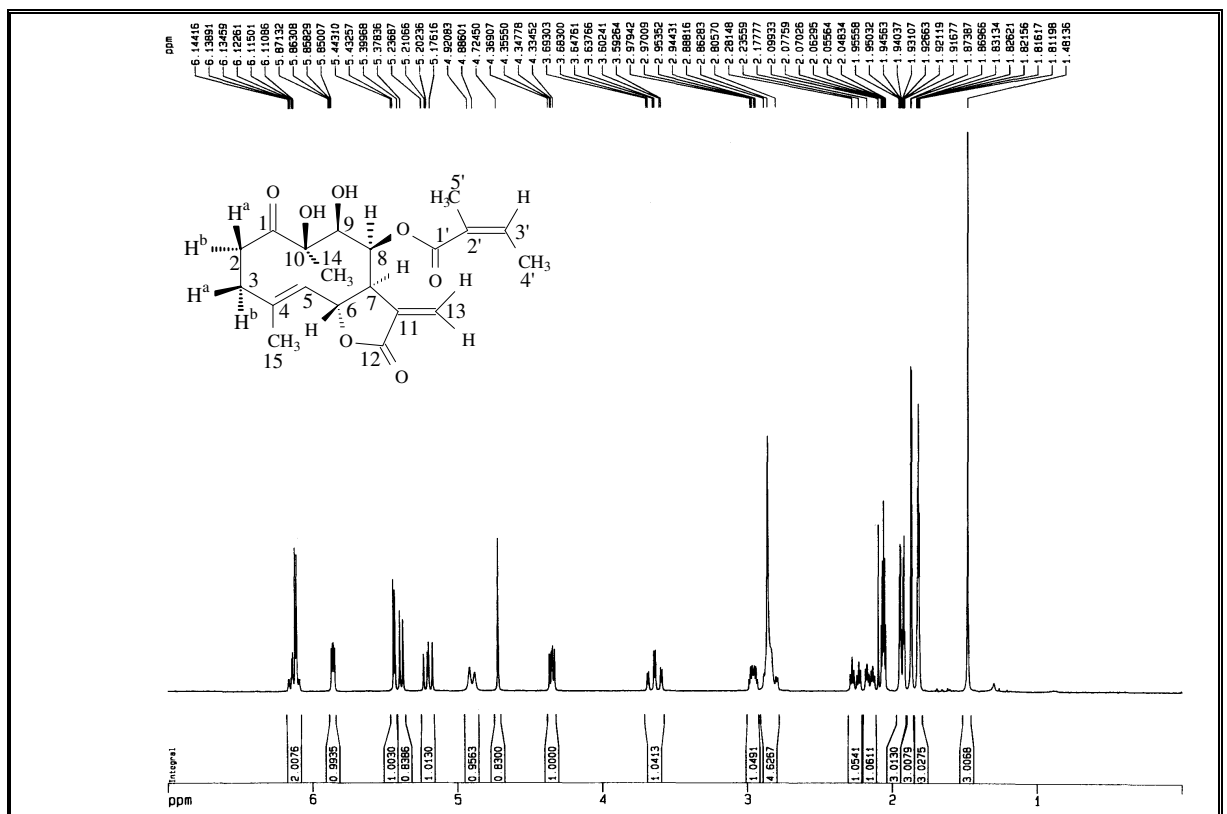


Figura 197. Espectro de RMN ¹H (300 MHz, DMSO-d₆) de EBE-8 (657).

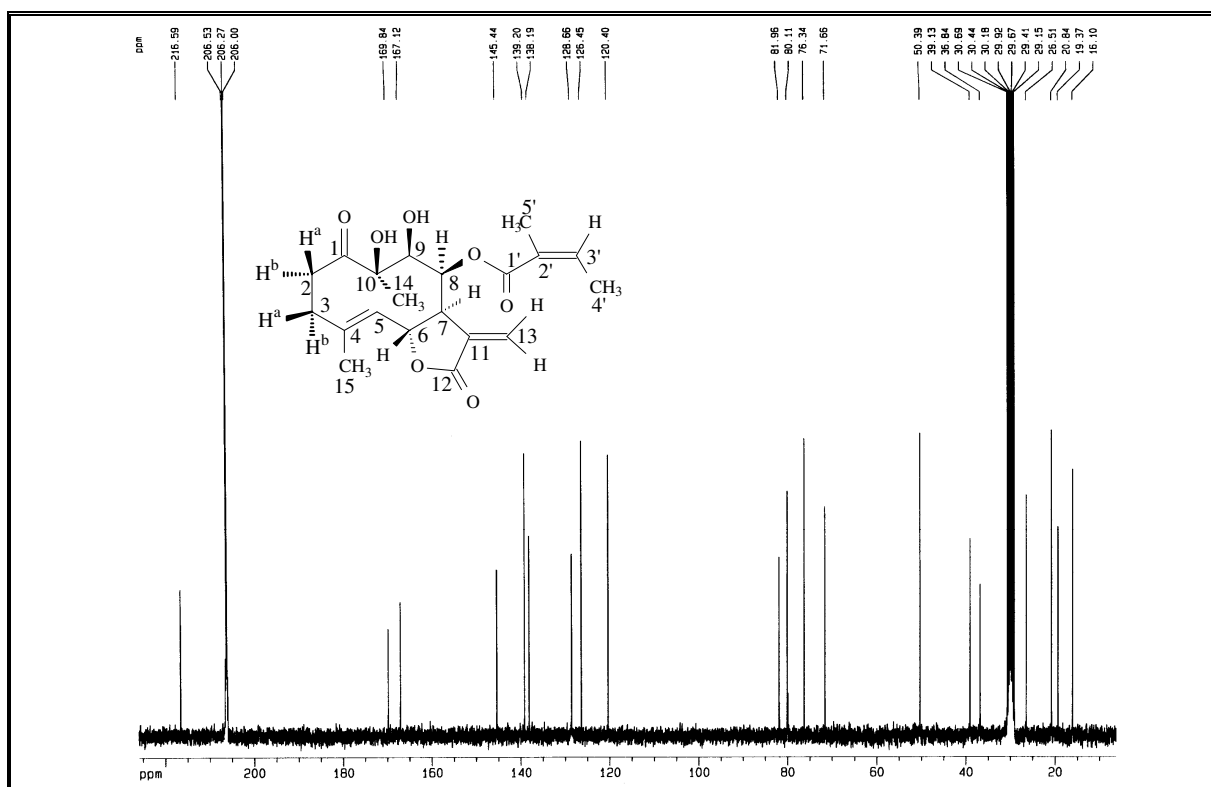


Figura 198. Espectro de RMN ^{13}C -BB (75 MHz, DMSO- d_6) de EBE-8 (657).

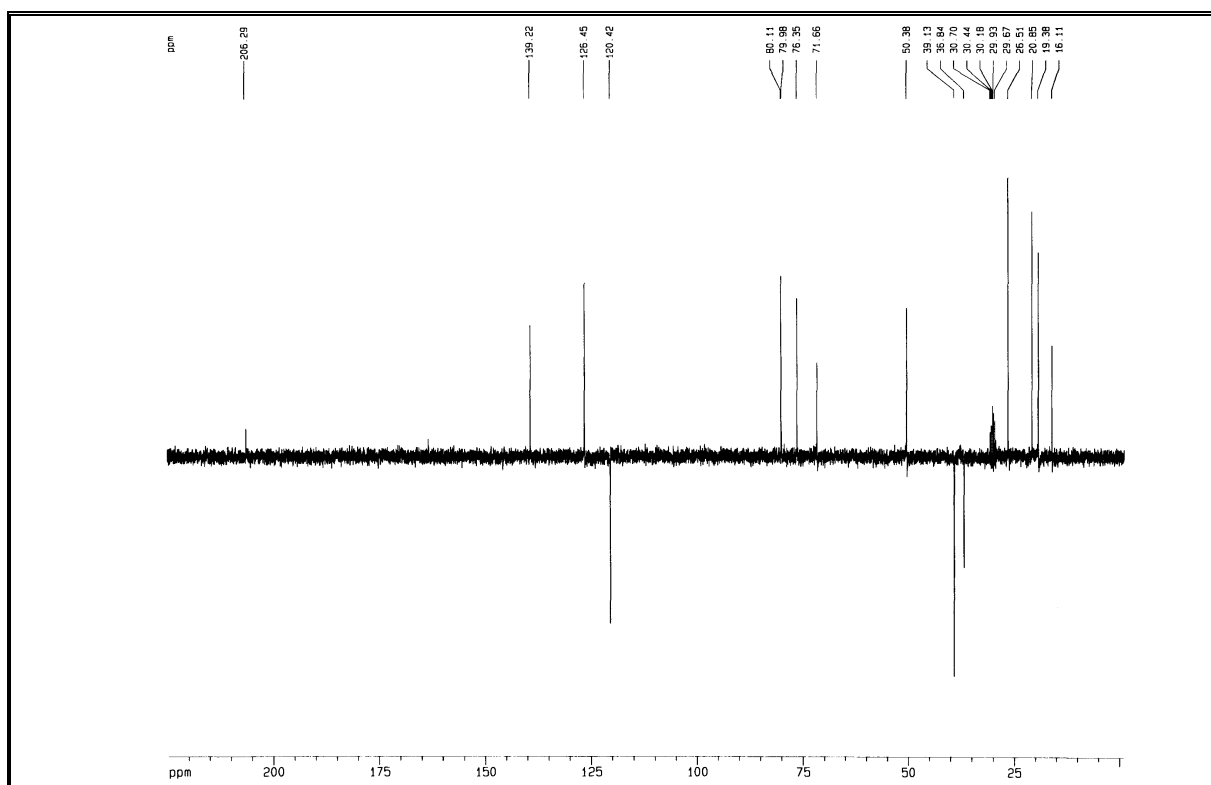


Figura 199. Espectro de RMN ^{13}C – DEPT – 135° (75 MHz, DMSO- d_6) de EBE-8 (657).

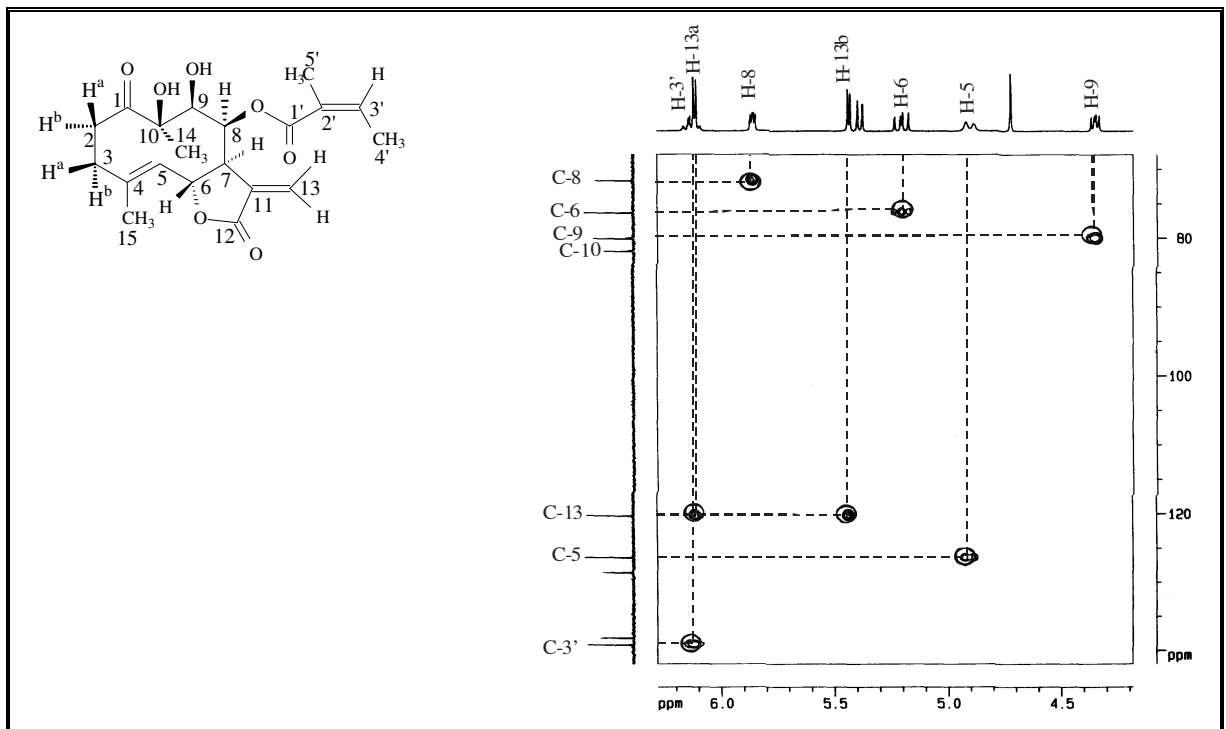


Figura 200. Espectro de RMN HMQC-expansão 1 (300 e 75 MHz, DMSO-d₆) de EBE-8 (657).

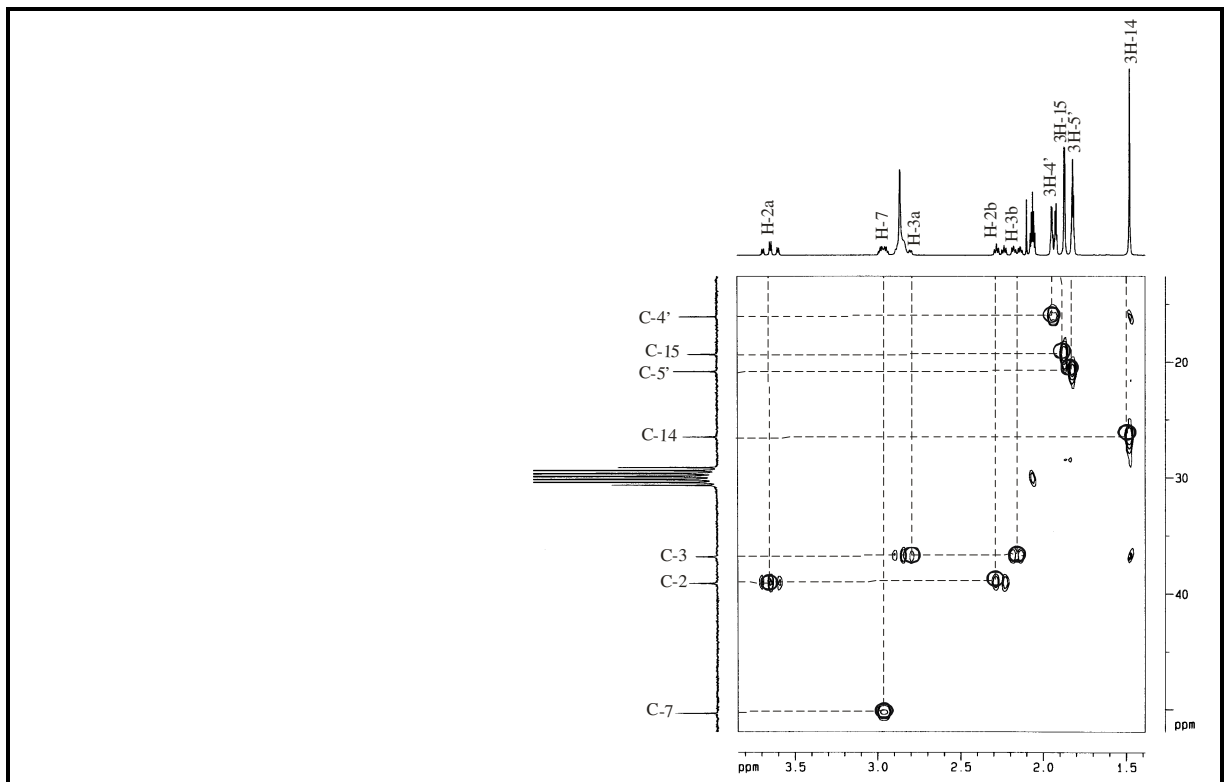


Figura 201. Espectro de RMN HMQC-expansão 2 (300 e 75 MHz, DMSO-d₆) de EBE-8 (657).

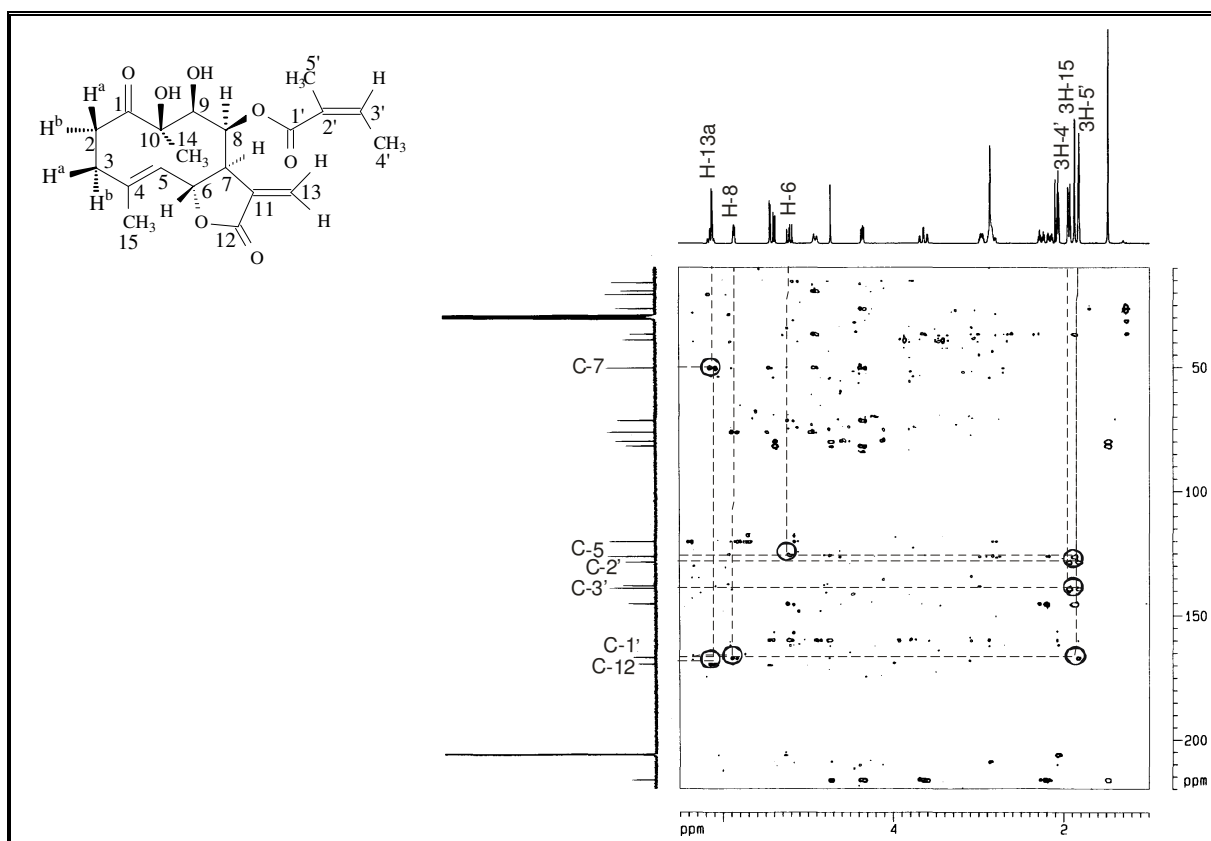


Figura 202. Espectro de RMN HMBC (300 e 75 MHz, DMSO- d_6) de EBE-8 (657).

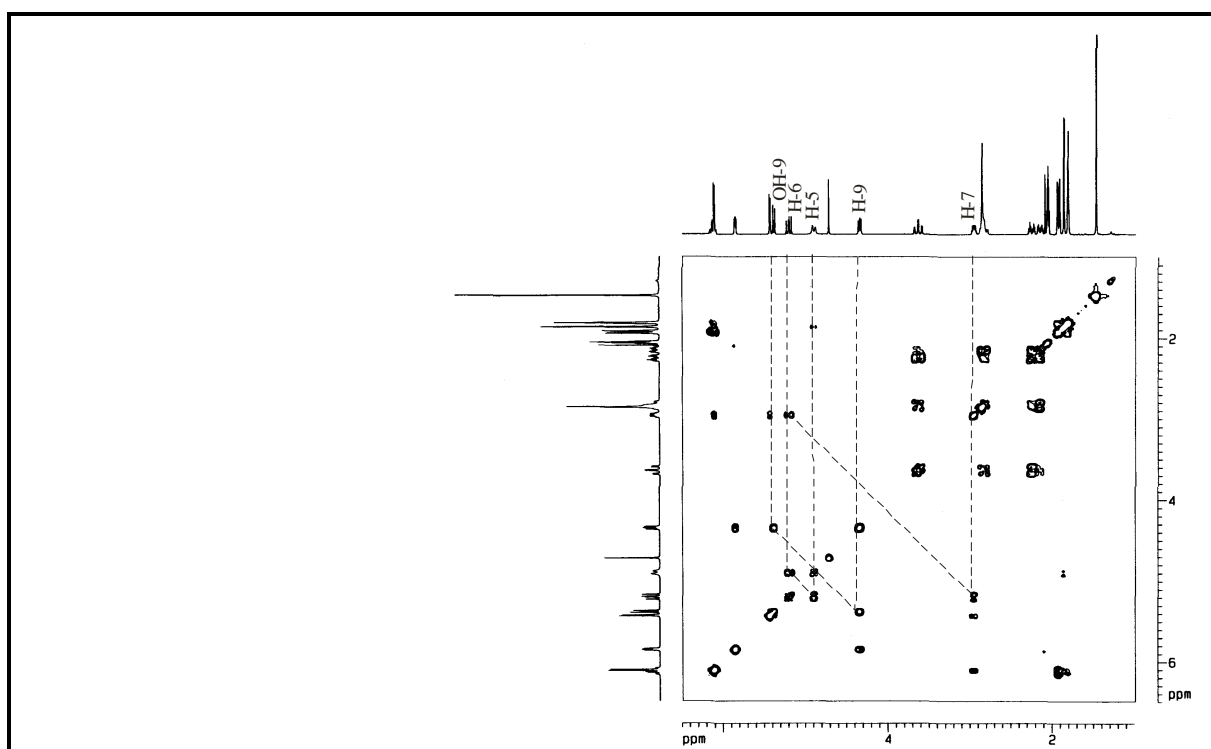


Figura 203. Espectro de RMN ^1H , ^1H – COSY (300 MHz, CDCl_3) de EBE-8 (657).

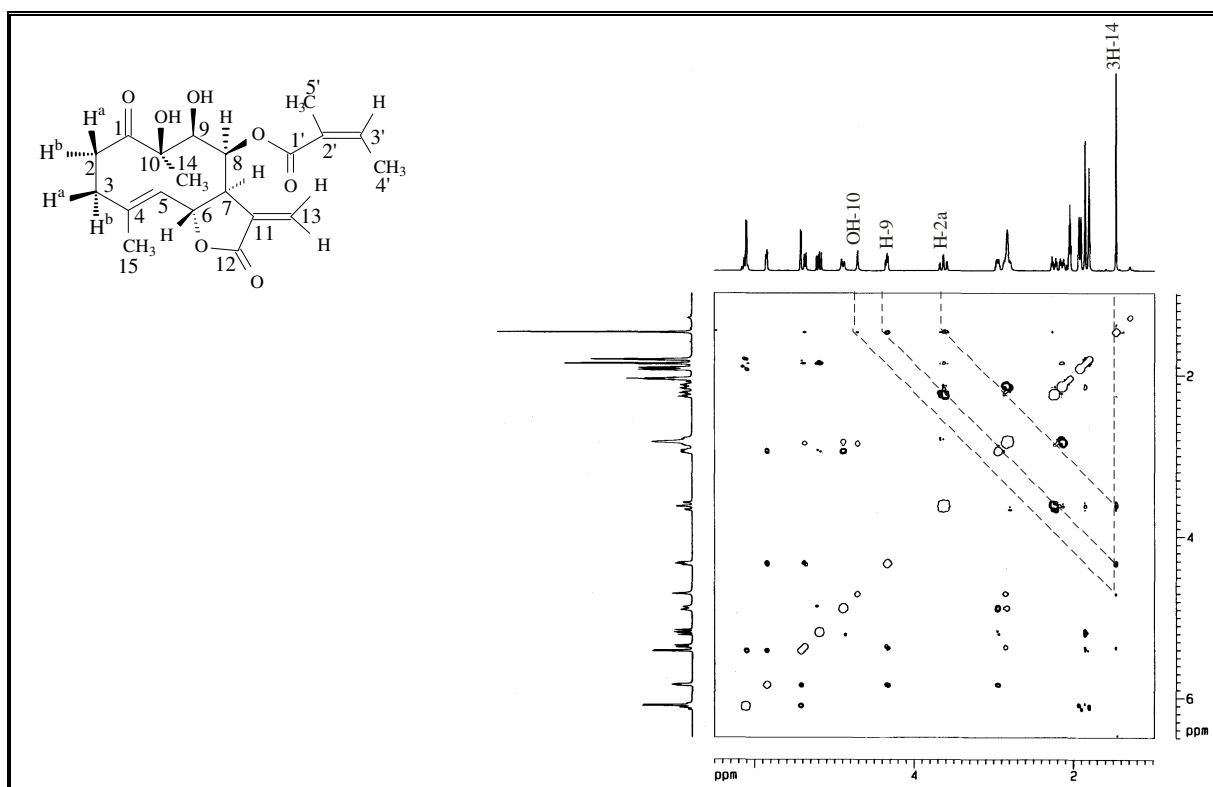


Figura 204. Espectro de RMN ^1H , ^1H – NOESY (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) de EBE-8 (657).

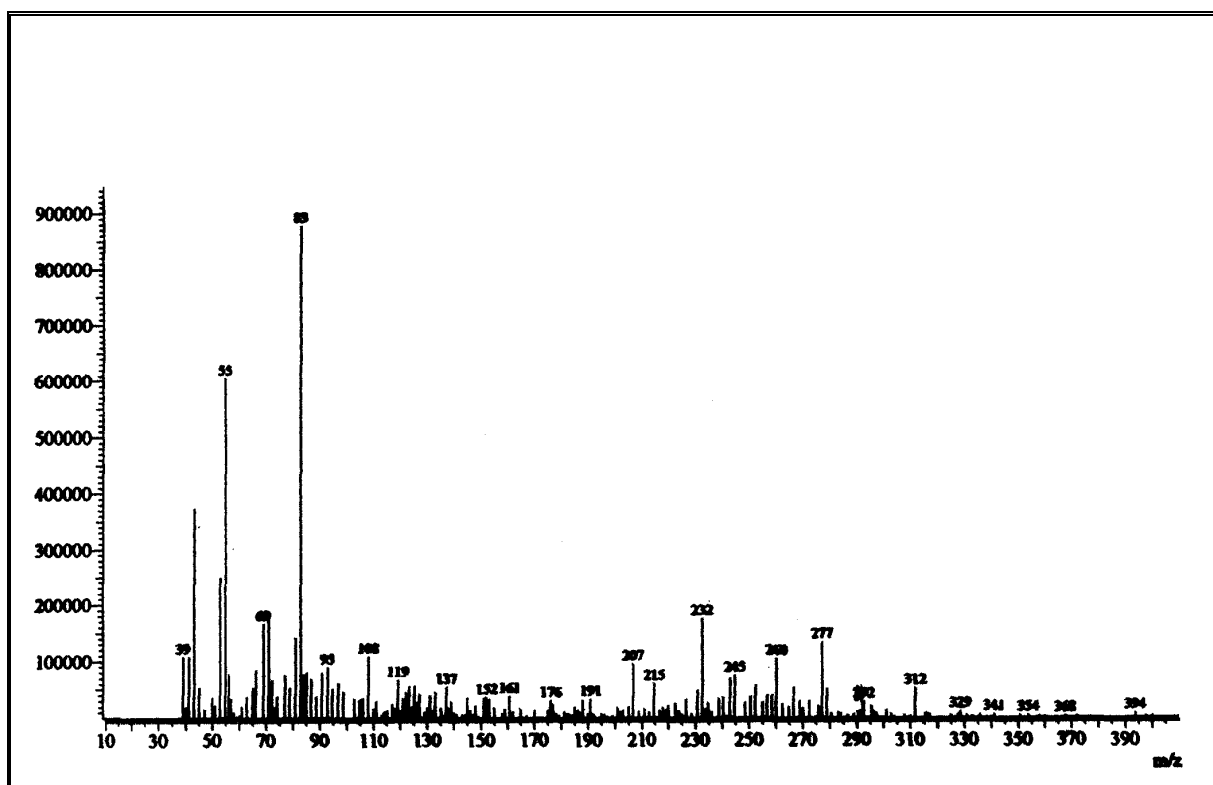


Figura 205. Espectro de massa de EBE-8 (657).

3.4.2 Determinação estrutural de EBE-9 (658)

Cromatografias sucessivas da fração hexano/AcOEt 50%, obtida do extrato hexânico das flores de *E. betonicaeforme*, possibilitou o isolamento da substância codificada de EBE-9 (item 4.6.3.3, pág. 352, Fluxograma 9, pág. 356). Esta foi obtida na forma de um sólido, branco amorfo, com ponto de fusão na faixa de 69,8-70,0 °C.

O espectro de absorção na região do infravermelho (Fig. 208, pág. 264) apresentou uma banda em 3464 cm⁻¹, compatível com a presença de hidroxila, bandas em 2932 e 2850 cm⁻¹, características de deformação axial de ligação C_{sp}³-H, uma banda em 1708 cm⁻¹ referente a vibrações de deformação axial de carbonila de éster, além das bandas em 1263 a 1080 cm⁻¹ associadas à deformação axial de ligação C-O.

O espectro de RMN ¹³C-BB [75 MHz, CDCl₃] (Fig. 210, pág. 265) apresentou 13 linhas espectrais, doze delas em região de carbonos com hibridação sp³. Através da análise comparativa entre os espectros BB e DEPT 135° (Fig. 211, pág. 265) foi possível identificar na estrutura de EBE-9 a presença de dois carbonos metínicos, ambos em região de carbonos ligados a átomos de oxigênio (δ_C 76,1 e 62,9); nove carbonos metilênicos (δ_C 38,9; 36,2; 35,7; 32,1; 29,2; 29,8; 29,6; 25,1 e 22,9); um carbono metílico (δ_C 14,3) e um carbono não-hidrogenado (δ_C 170,8), compatível com carbonila de éster, como observado no espectro de infravermelho.

O espectro de RMN ¹H [300 MHz, CDCl₃] (Fig. 209, pág. 264) exibiu sinais em δ_H 4,39 (m) e δ_H 4,68 (m), referentes a hidrogênios ligados a carbonos oxigenados, dois duplos dubletos, um em δ_H 2,72 (*J* = 17,6 e 4,9 Hz) e outro em δ_H 2,61 (*J* = 17,6 e 2,4 Hz) que, com base nos valores das constantes de acoplamento, mostraram acoplamento geminal e vicinal; um dubleto largo em δ_H 1,96 (*J* = 14,5 Hz), quatro multipletos (δ_H 1,76; 1,60; 1,49 e 1,39) e um tripleto em δ_H 0,88.

A partir da análise dos dados descritos (IV, RMN ¹H, RMN ¹³C-BB e DEPT 135), pode-se concluir que EBE-9 tratava-se de uma lactona contendo um hidrocarboneto de cadeia longa como substituinte. O espectro de RMN bidimensional de correlação heteronuclear ¹H-¹³C a uma ligação - HMQC (Fig. 212, pág. 266), permitiu associar seguramente os sinais de todos os hidrogênios do núcleo lactônico a seus respectivos carbonos, conforme descrito na Tabela 53, pág. 263.

O espectro HMBC (Fig. 213, pág. 266), mostrou o acoplamento entre o átomo de hidrogênio em δ_H 4,39 (m, H-3) com o carbono carbonílico (C-1) e o carbono oximetínico em δ_C 76,2 (C-5) além do acoplamento a duas ligações com o sinal em δ_C 36,2 (C-4). Acoplamentos adicionais, observados para os hidrogênios em δ_H 1,96/1,76 (2H-4) com os carbonos metilênicos em δ_C 38,8 (C-2) e 35,7 (C-6) permitiu construir uma lactona, substituída na posição 5. Esta sub-estrutura foi confirmada através do espectro 1H - 1H COSY (Fig. 214, pág. 267), onde pode-se observar o acoplamento entre os seguintes hidrogênios: H-3 (δ_H 4,39) com 2H-2 (δ_H 2,72 e 2,61); H-4 (δ_H 1,96) com H-5 (δ_H 4,68) e deste último com 2H-6 (δ_H 1,76 e 1,60).

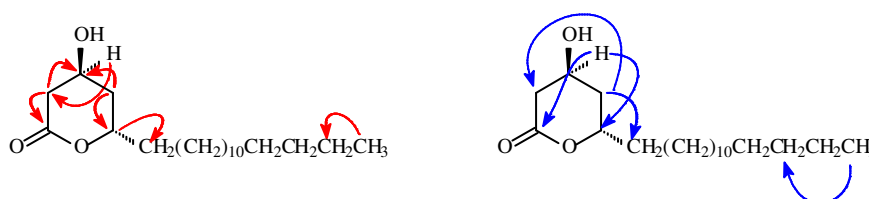
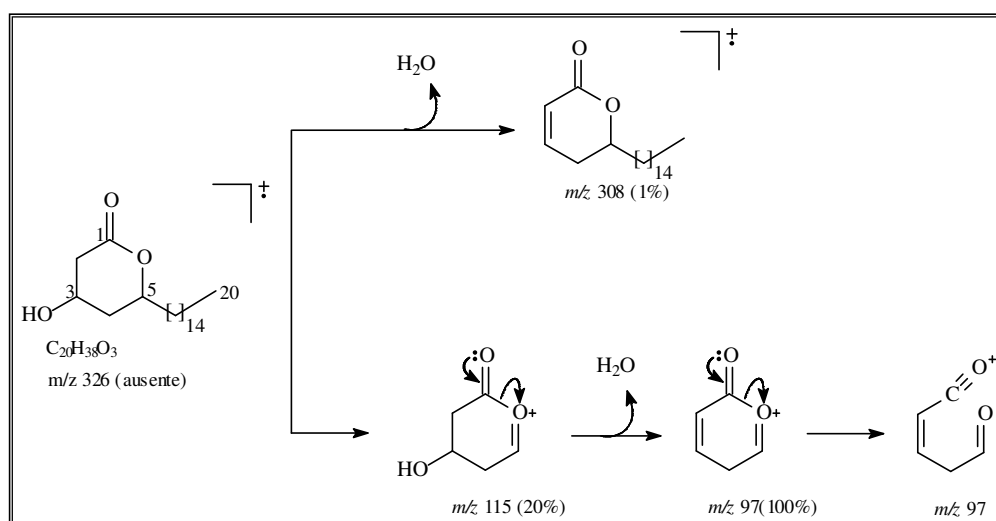


Figura 206. Acoplamentos a longa distância (1H , ^{13}C – HMBC) de EBE-9 (**658**).

O espectro de massa, obtido por impacto eletrônico a 70 eV (Fig. 215, pág. 267), evidenciou esta sub-estrutura quando mostrou um pico em m/z 308 (1%), compatível com a perda de uma unidade de água na molécula, um pico em m/z 115 (20%) referente a perda de um grupamento alifático, e um pico em m/z 97 (100%), justificando a perda de uma unidade de água a partir do pico em m/z 115.



Quadro 04. Proposta mecanística para as fragmentações que justificam os picos principais registrados no espectro de massa de EBE-9.

Apesar do espectro não ter fornecido o pico correspondente ao íon molecular $[M]^+$ o qual deveria aparecer em m/z 326 daltons, este foi de fundamental importância, pois possibilitou confirmar a estrutura proposta para EBE-9.

A estereoquímica de EBE-9 foi determinada com base nos valores das constantes de acoplamento, permitindo posicionar o grupo hidroxila em equatorial, conferindo estabilidade à molécula; justificado pelo não aparecimento do acoplamento relativo aos hidrogênios *trans* diaxial (H-3/H-4 e H-3/H-2), em acordo com a figura abaixo (Silverstein e Webster, 2000).

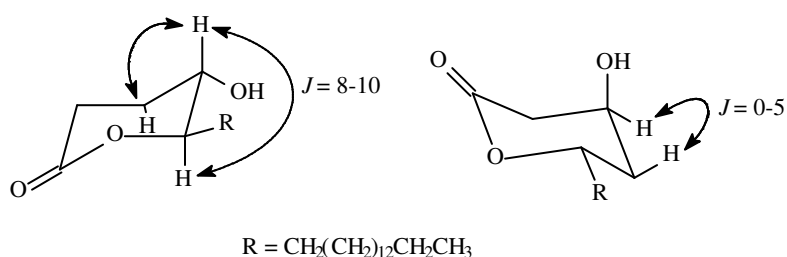
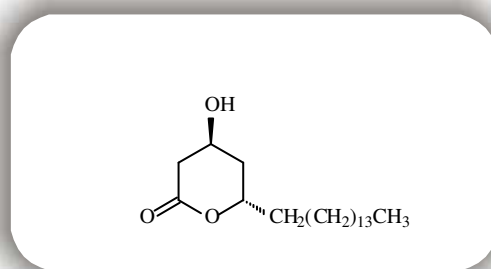


Figura 207. Constantes de acoplamento de H-3/H-4 e H-3/H-2.

Com base na discussão exposta acima, e através da análise comparativa com dados descritos na literatura chegou-se a conclusão que EBE-9 tratava-se de uma lactona de cadeia alifática, de fórmula molecular $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_3$ denominada de 3 β -hidroxieicosan-1,5 β -olido. Esta substância apesar de registrada para as espécies *Hymenoxys odorata* (Gao et al., 1990a) e *Hymenoxys scaposa* (Gao et al., 1990b), ambas pertencentes à família Asteraceae, ainda não havia sido registrada em espécies do gênero *Eupatorium*.

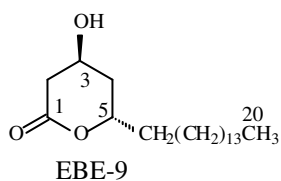


3 β -Hidroxieicosan-1,5 β -olido

Tabela 53. Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^1H e ^{13}C (CHCl_3) de EBE-9 (**658**).

C	HMQC		HMBC		Lit*
	δ_{C}	δ_{H}	$^2J_{\text{C-H}}$	$^3J_{\text{C-H}}$	
1	170,9	-	2H-2	H-3	170,3
2	38,8	2,72 (dd, $J = 17,6$ e $4,9$) 2,61 (dd, $J = 17,6$ e $2,4$)		H-4a, H-4b	**
3	62,9	4,39 (quint.)	2H-2; H-4a	H-5	62,9
4	36,2	1,96 (dl, $J = 14,5$) 1,76 (m)		2H-2	38,8
5	76,2	4,68 (m)	H-4b	H-3	75,8
6	35,7	1,76 (m)		H-4a, H-4b	**
7	25,1	1,60 (m)			**
8-17	29,9-29-6	1,49 (m)			**
18	32,2	1,39 (m)		3H-20	***
19	22,9	1,39 (m)	3H-20	-	
20	14,3	0,88 (t, $J = 6,2$)		-	14,1

*Deslocamentos químicos da literatura (Wang et al., 1990); **deslocamentos químicos não fornecidos; ***os deslocamentos químicos para os átomos 8 a 19 foram fornecidos apenas uma faixa entre 22,7 a 36,2. Constante de acoplamento (J) em Hz



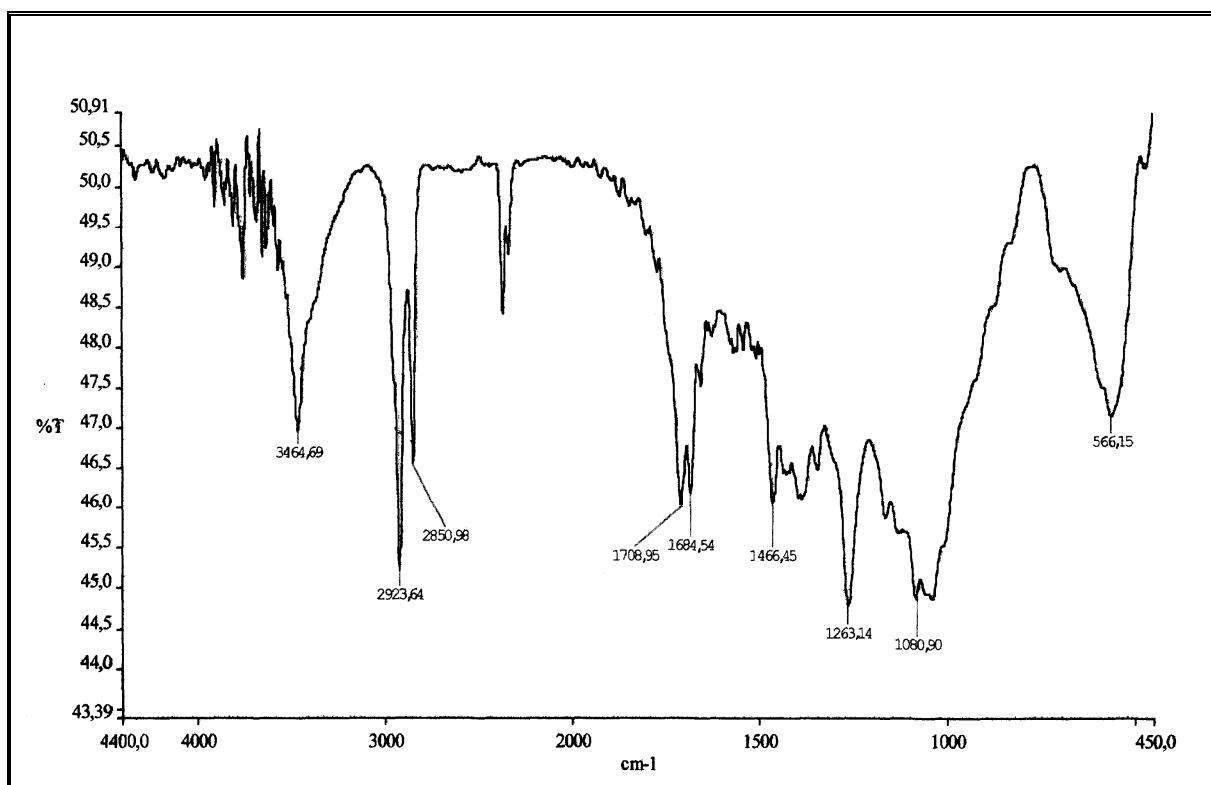


Figura 208. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBE-9 (658).

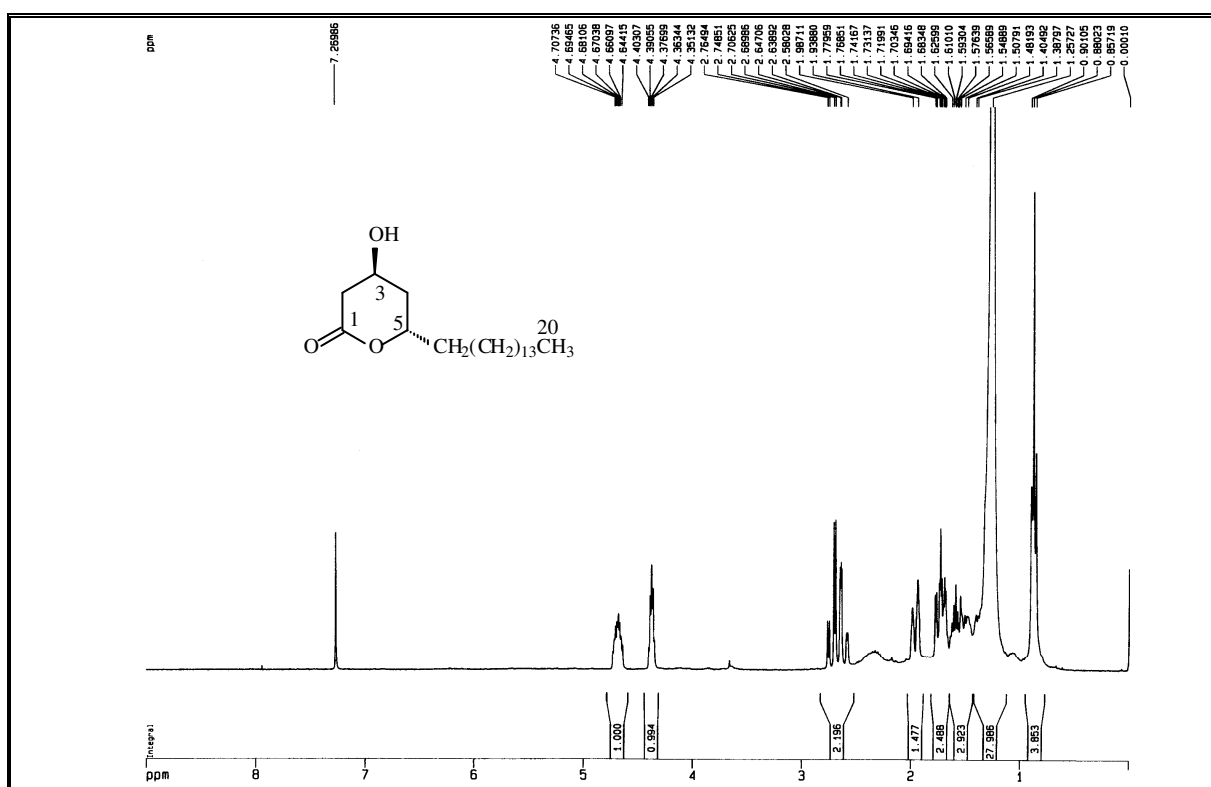


Figura 209. Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) de EBE-9 (658).

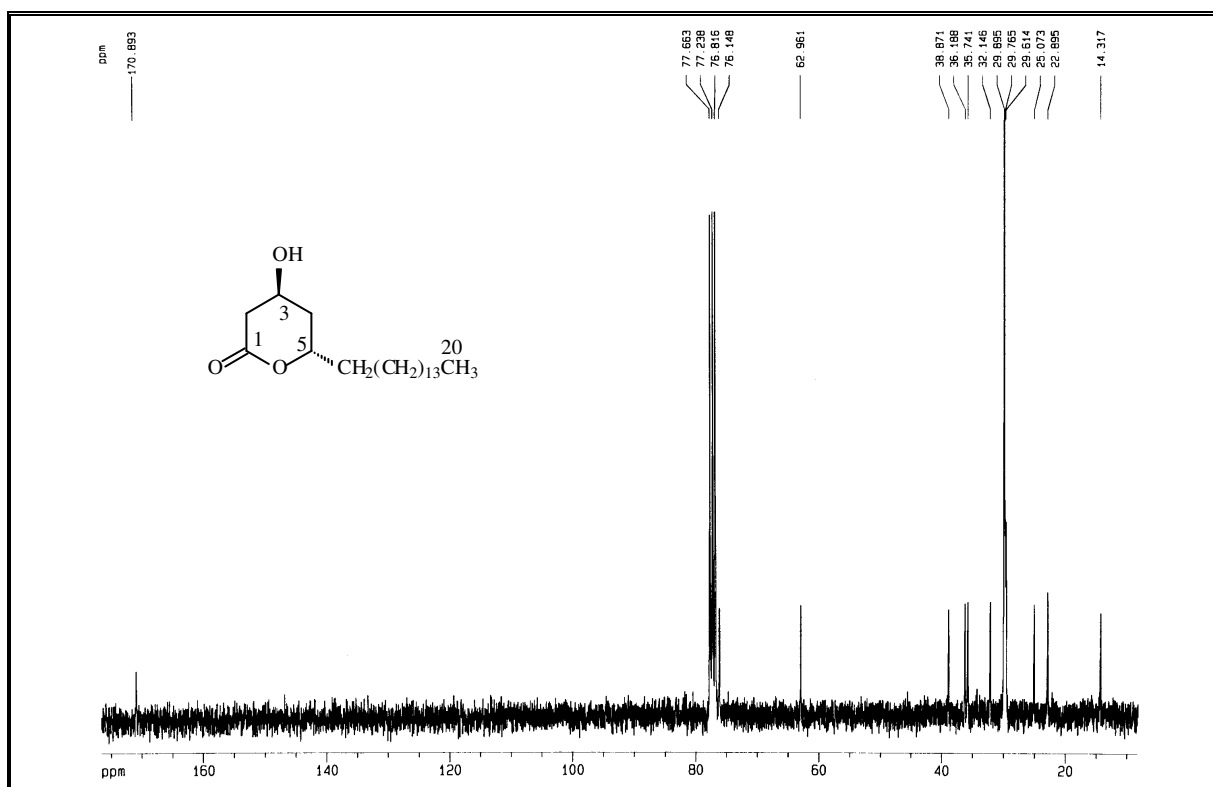


Figura 210. Espectro de RMN ^{13}C -BB (75 MHz, CDCl_3) de EBE-9 (658).

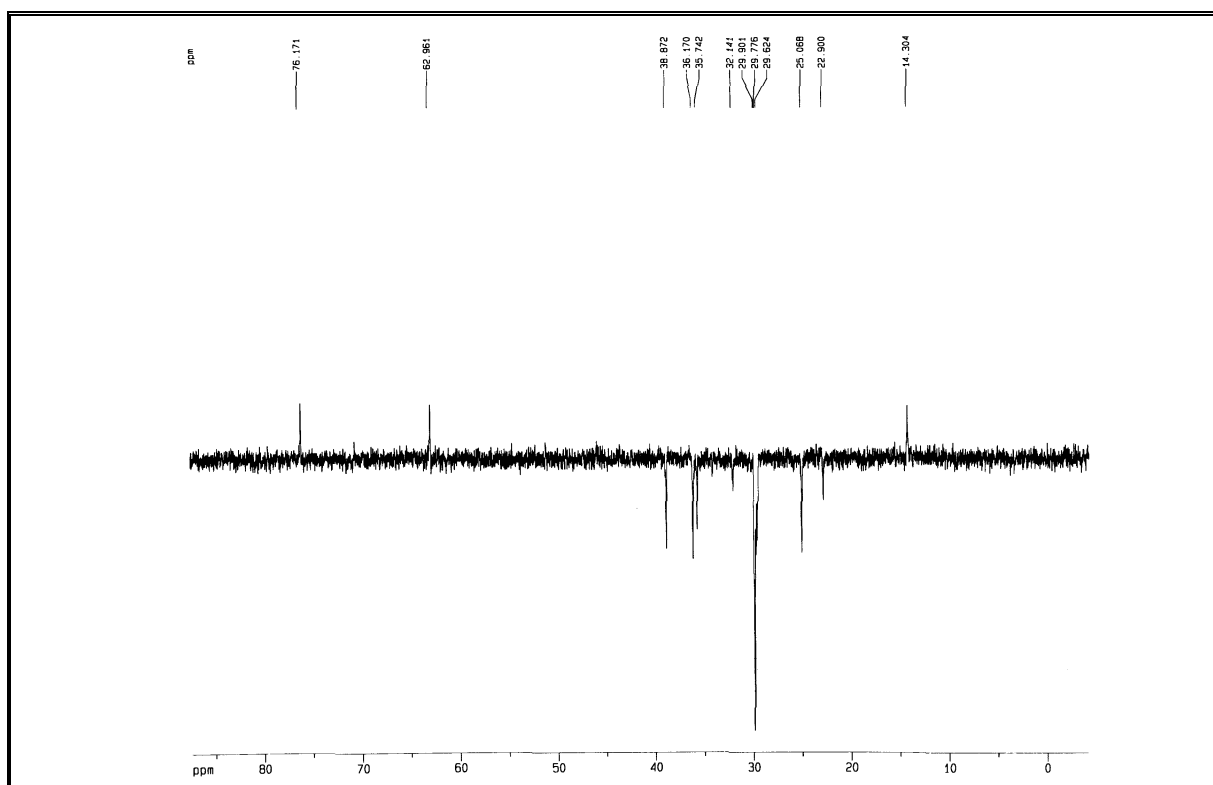


Figura 211. Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (75 MHz, CDCl_3) de EBE-9 (658).

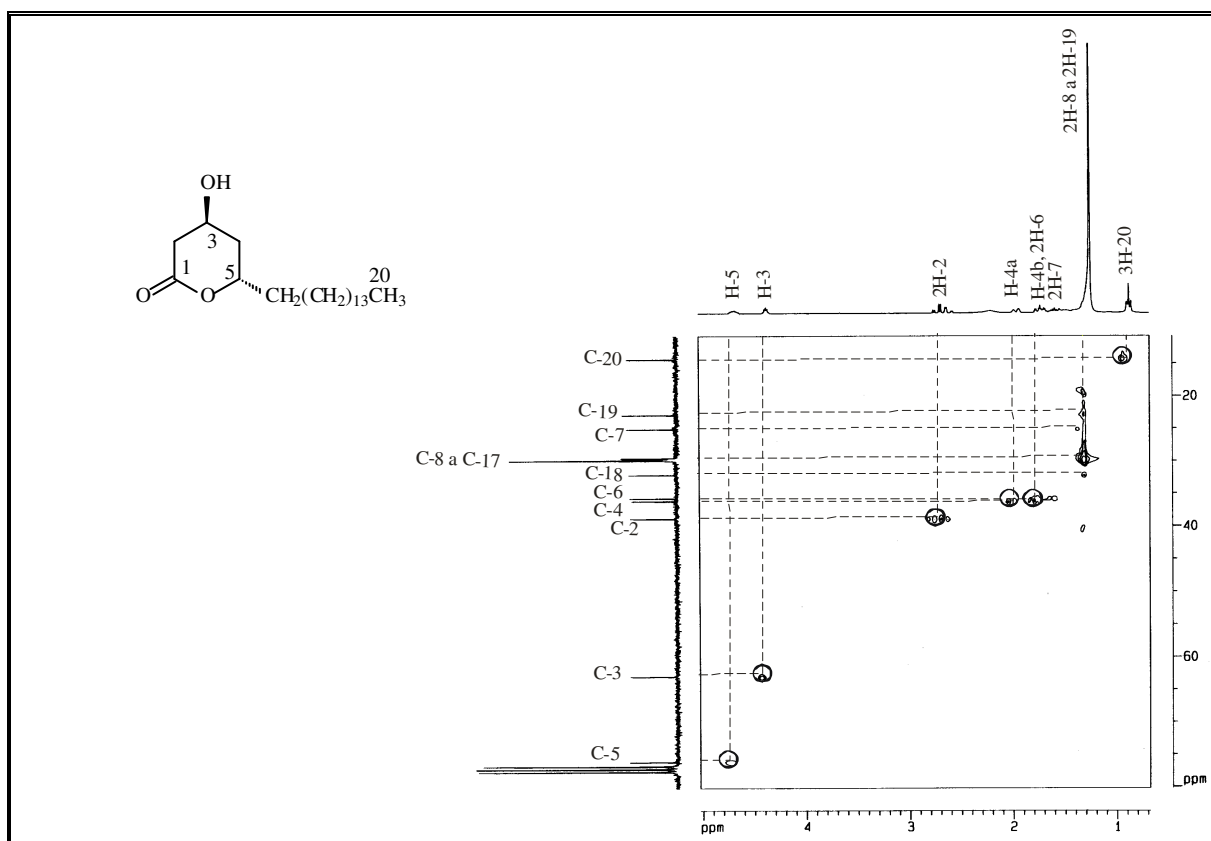


Figura 212. Espectro de RMN HMQC (300 e 75 MHz, CDCl_3) de EBE-9 (**658**).

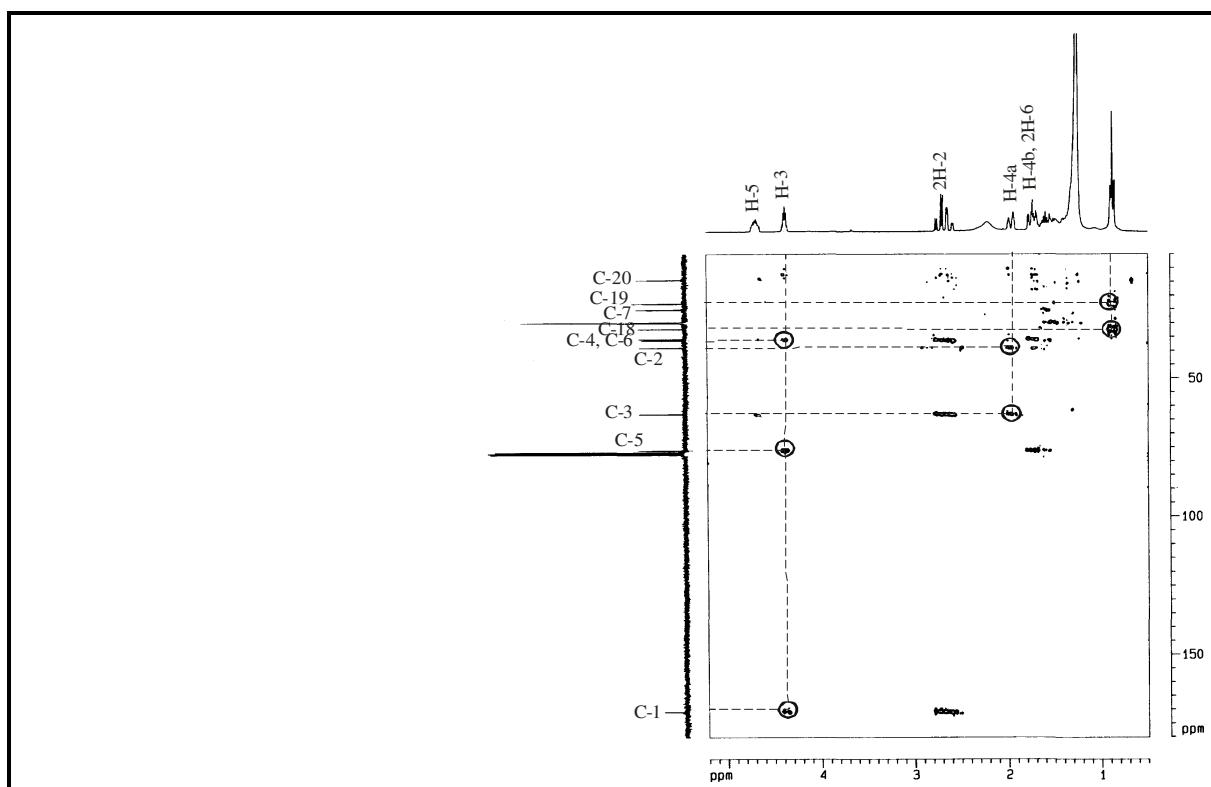


Figura 213. Espectro de RMN HMBC (300 e 75 MHz, CDCl_3) de EBE-9 (**658**).

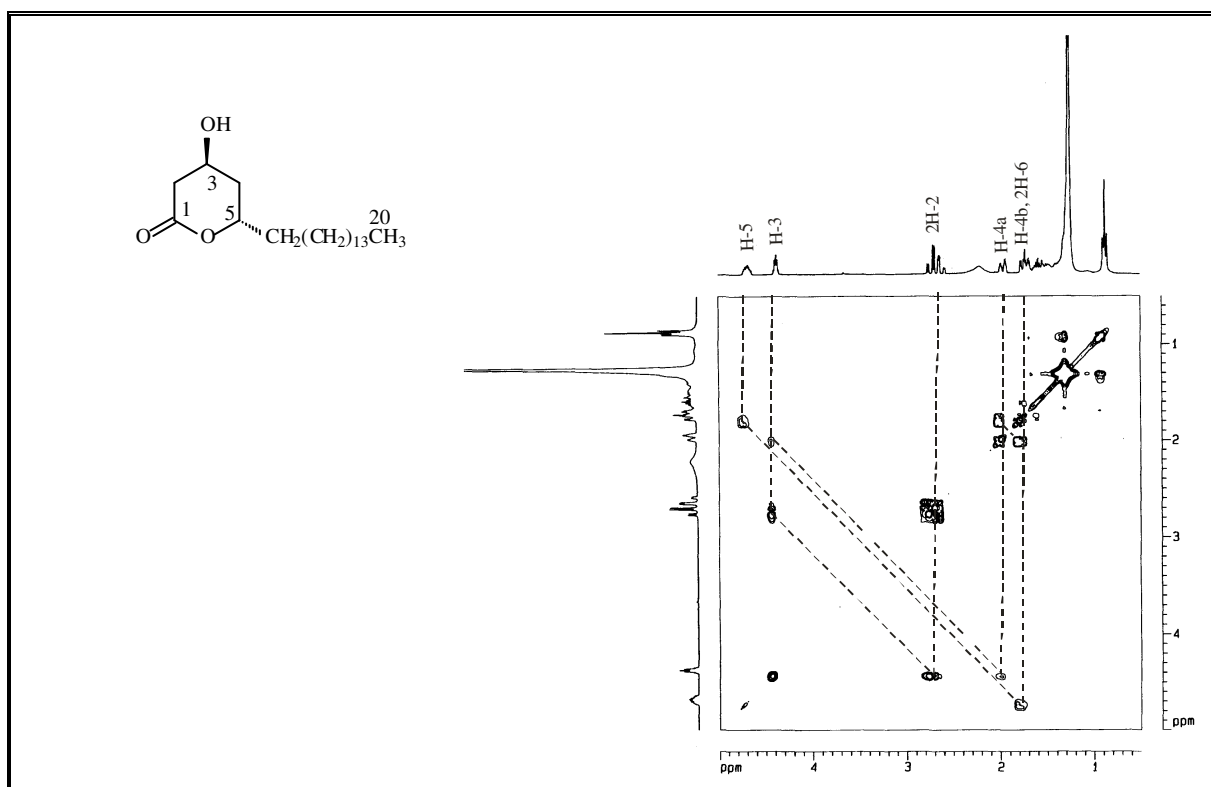


Figura 214. Espectro de RMN ¹H, ¹H – COSY (300 MHz, CDCl₃) de EBE-9 (658).

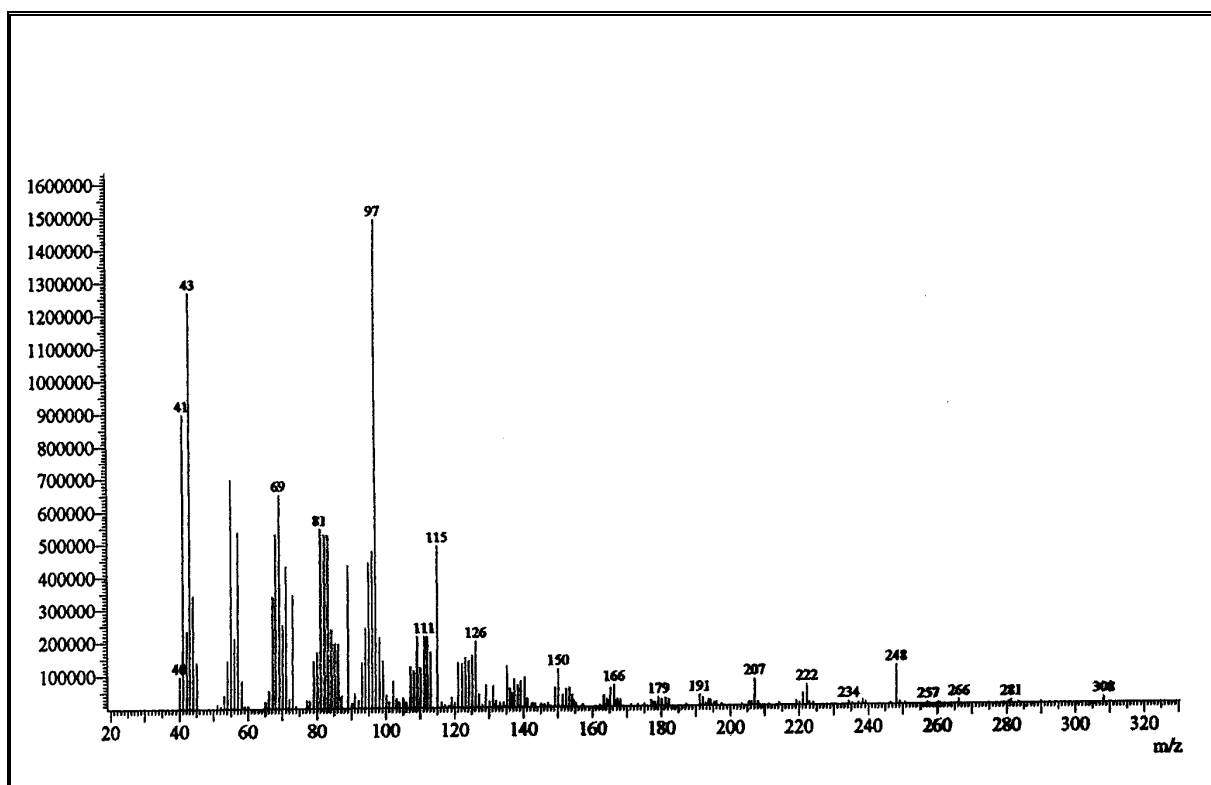


Figura 215. Espectro de massa de EBE-9 (658).

3.5 Elucidação estrutural da cumarina

3.5.1 Determinação estrutural de EBA-9 (593)

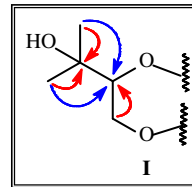
A substância codificada de EBA-9 foi isolada da fração CH_2Cl_2 resultante do fracionamento cromatográfico do extrato etanólico das raízes de *E. ballotaefolium* (item 4.5.5.1, pág. 341, Fluxograma 6, pág. 342) sob a forma de um sólido amarelo, com ponto de fusão na faixa de 149,7-151,3 °C.

O espectro de infravermelho (Fig. 217, pág. 272) mostrou uma banda em 3542 e 3438 cm^{-1} referente à deformação axial de OH, bandas em 1626 a 1505 cm^{-1} características de deformação axial C-C de aromáticos e 1225 a 1006 cm^{-1} , características de deformação axial de ligação C-O.

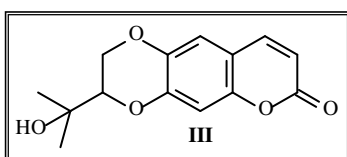
O espectro de RMN ^1H [500 MHz, CDCl_3] (Fig. 218, pág. 272) mostrou a presença de quatro sinais na região de hidrogênios ligados a carbonos sp^2 , dois deles compatíveis com hidrogênios ligados a carbono de dupla com configuração *cis* δ_{H} 6,28 (1H, d, $J = 9,5$ Hz, H-3) e 7,57 (1H, d, $J = 9,5$ Hz, H-4). Os outros dois aparecem como singletos em δ_{H} 7,00 e 6,87, e conseqüentemente devem adotar uma relação *para*. O espectro mostrou ainda sinais em δ_{H} 4,52 (1H, dd, $J = 11,4$ e 2,2 Hz), 4,10 (1H, dd, $J = 11,4$ e 9,4 Hz) e 3,94 (1H, dd, $J = 9,4$ e 2,2 Hz) referentes a hidrogênios ligados a carbonos oxigenados, conclusão confirmada através do espectro HMQC. Adicionalmente, os sinais em δ_{H} 1,40 (s) e 1,34 (s) indicam a existência de dois grupos metilas na molécula. A presença de uma carbonila foi detectada pelo sinal em δ_{C} 161,6 no espectro de RMN ^{13}C -BB (Fig. 219, pág. 273) e confirmada pela absorção em 1716 cm^{-1} , no espectro de infravermelho.

Os espectros de RMN ^{13}C -BB [125 MHz, CDCl_3] e DEPT 135° (Fig. 220, pág. 273) apresentaram sinais correspondentes a quatorze átomos de carbonos, sendo cinco carbonos metínicos: quatro com hibridação sp^2 (δ_{C} 143,4; 114,8; 114,7; 105,3) e um com hibridação sp^3 (δ_{C} 79,1) referente a carbono ligado a átomo de oxigênio; um carbono metilênico (δ_{C} 65,8), dois carbonos metílicos (δ_{C} 26,5; 25,7) e seis carbonos não- hydrogenados, cinco com hibridação sp^2 (δ_{C} 161,6; 149,8; 147,2; 141,2; 113,3) e um com hibridação sp^3 (δ_{C} 71,1), como mostra a Tabela 54, pág. 269.

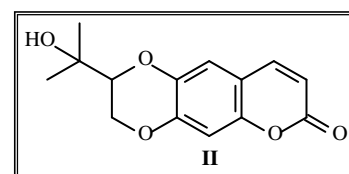
O número de átomos com hibridação sp^2 , aliado aos sinais de carbono relativos a uma carbonila, e uma dupla ligação com conjugação *cis* permitiram inferir um núcleo cumarínico para EBA-9. A substituição nos carbonos 6 e 7 justificam a feição singleto apresentada pelos hidrogênios em δ_H 7,00 e 6,87. Os acoplamentos a longa distância, observados através do espectro HMBC (Fig. 222, pág. 274), entre os sinais de hidrogênios relativos aos dois grupos



metilas (δ_H 1,40 e 1,34) com os sinais de carbono em δ_C 79,1 (C-12) e δ_C 71,1 (C-13), bem como do hidrogênio metilênico em δ_H 4,52 (H-11a) com o sinal



de carbono (C-13), levou a construção da sub-estrutura I, a qual foi ligada nas posições 6 e 7 do



núcleo cumarínico. Entretanto, duas possibilidades estruturais foram geradas, II e III. O acoplamento a três ligações observado para o hidrogênio metilênico (δ_H 4,52) com o sinal de carbono em δ_C 147,2 (C-7) permitiu sugerir a estrutura II para EBA-9.

O espectro HMQC (Fig. 221, pág. 274), permitiu associar seguramente os sinais de todos os hidrogênios aos seus respectivos carbonos, conforme descrito na Tabela 55, pág. 271.

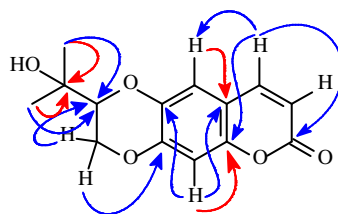


Figura 216. Acoplamentos a longa distância (1H , ^{13}C – HMBC) de EBA-9 (593).

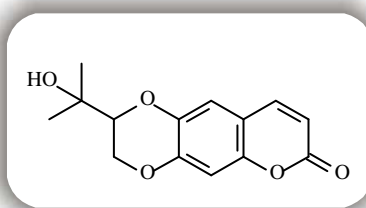
Tabela 54. Padrão de hidrogenação determinado através da análise comparativa entre os espectros de RMN ^{13}C -BB e DEPT 135° de EBA-9.

C	CH	CH ₂	CH ₃	Total de carbonos
161,6 (C=O) ^a	143,4	65,7	26,5	
147,2 (C-O) ^b	114,8		25,7	
141,2 (C-O) ^b	114,7			
113,3 (C-O) ^c	105,3			
149,8	79,1			
71,1 (C-O) ^d				
6C	5CH	1CH₂	2CH₃	C₁₄H₁₄O₅

a – Oxigênio pertencente a um grupo carbonila; b – átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbonos (um sp^2 e outro sp^3); c – átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbonos sp^2 ; d – oxigênio pertencente a grupo hidroxila de álcool

Com base na análise exposta acima e comparação com dados descritos na literatura, EBA-9 foi caracterizada como a cumarina 11-hidroxi-11,12-diidroobliquina, de fórmula molecular $C_{14}H_{14}O_5$ justificada através do espectro de massa (Fig. 223, pág. 275) obtido por impacto eletrônico a 70 eV que forneceu o pico correspondente ao íon molecular $[M]^+$ em m/z 262 daltons.

Levantamento bibliográfico revelou o isolamento desta substância na espécie em estudo (Bohlmann et al., 1980a), bem como em outras espécies do gênero *Eupatorium* (Herz et al., 1981b).

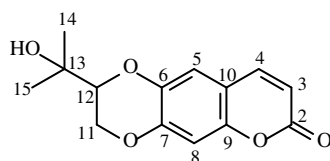


11-Hidroxi-11,12-diidroobliquina

Tabela 55. Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^1H e ^{13}C (CHCl_3) de EBA-9 (**593**).

C	HMQC		HMBC		Lit.*
	δ_{C}	δ_{H}	$^2J_{\text{C-H}}$	$^3J_{\text{C-H}}$	
2	161,6	-	-	H-4	161,3
3	114,7	6,28 (d, $J = 9,5$)	-	-	114,4
4	143,4	7,57 (d, $J = 9,5$)	-	H-5	143,1
5	114,8	7,00 (s)	-	H-4	114,1
6	141,2	-	H-5	H-8	140,9
7	147,2	-	-	H-5	146,8
				H-11a	
8	105,3	6,87 (s)	-	-	104,8
9	113,3	-	H-8	H-8	112,8
10	149,8	-	H-5	H-4	**
11	65,8	4,52 (dd, $J = 11,4$ e $2,2$) 4,10 (dd, $J = 11,4$ e $9,4$)	-	-	65,4
12	79,1	3,94 (dd, $J = 9,4$ e $2,2$)	H-11a	-	78,7
13	71,1	-	3H-14	-	70,6
14	26,5	1,40 (s)	-	-	25,9
15	25,7	1,34 (s)	-	-	25,4

*Deslocamentos químicos da literatura (Bohlmann et al., 1980); **Deslocamento químico não fornecido.
Constante de acoplamento (J) em Hz



EBA-9

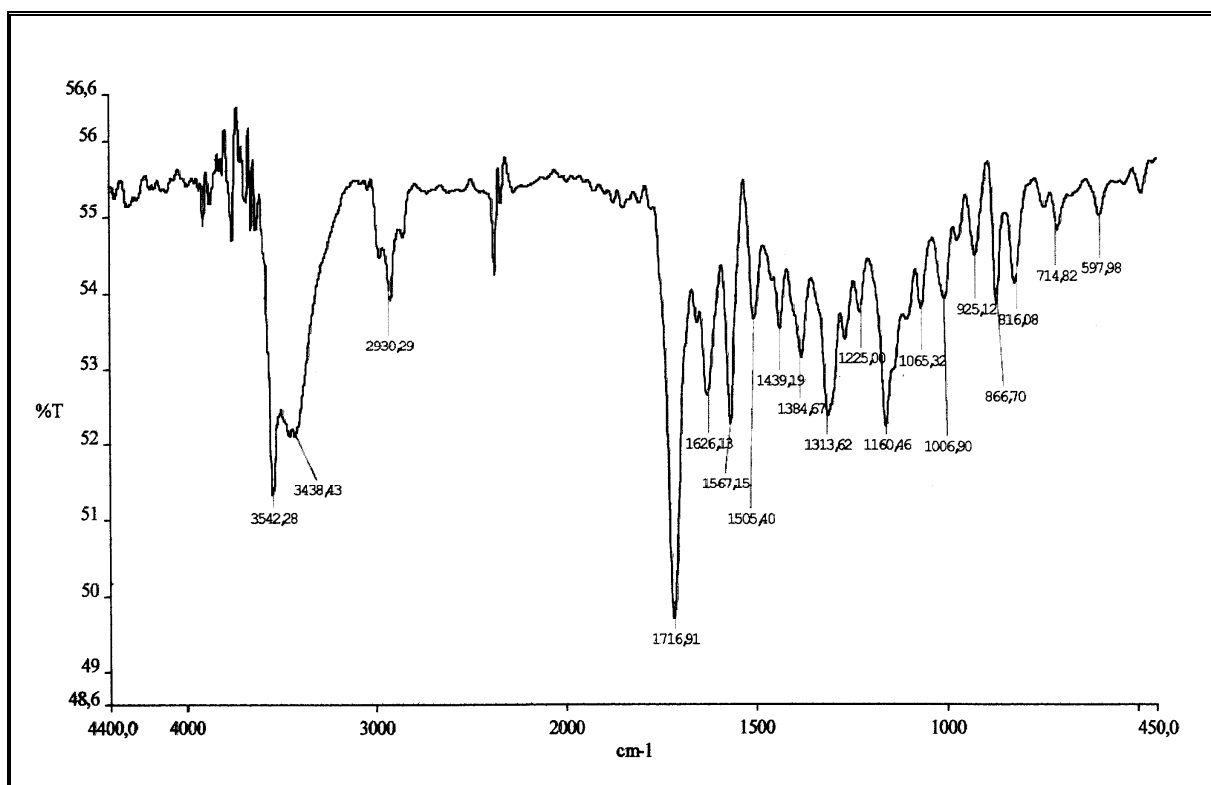


Figura 217. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBA-9 (593).

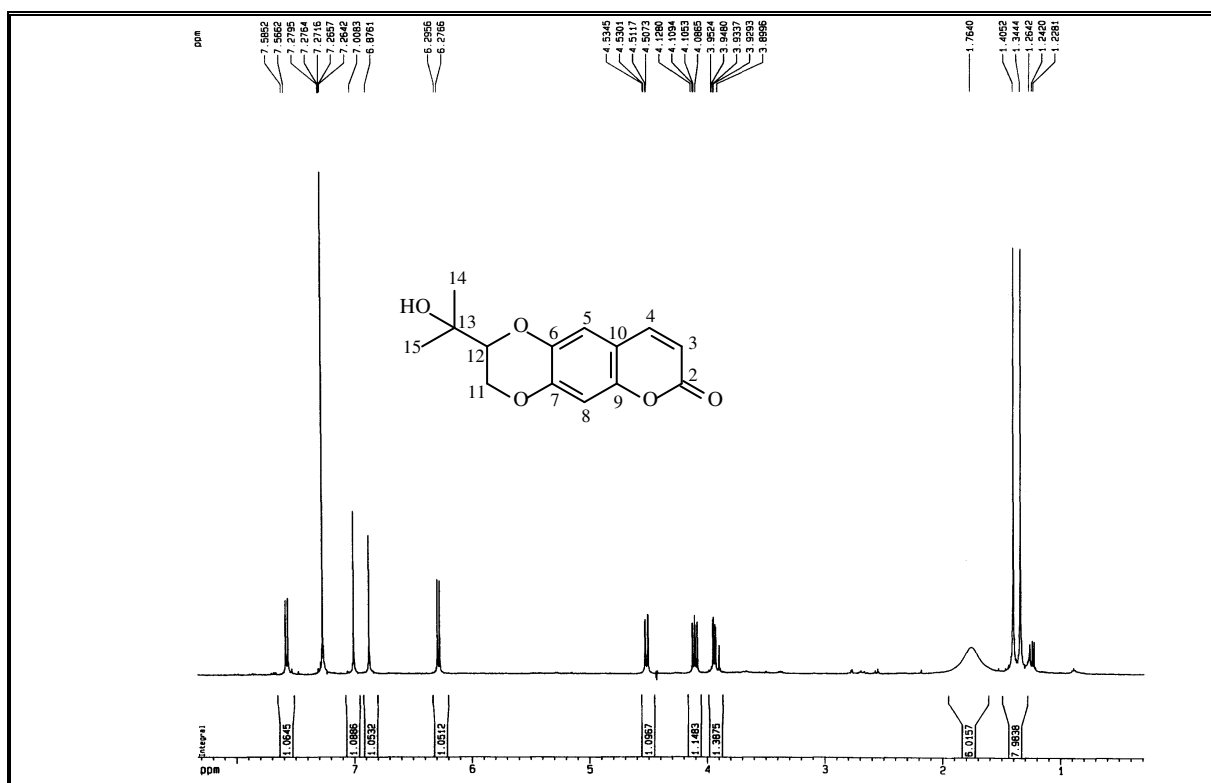


Figura 218. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de EBA-9 (593).

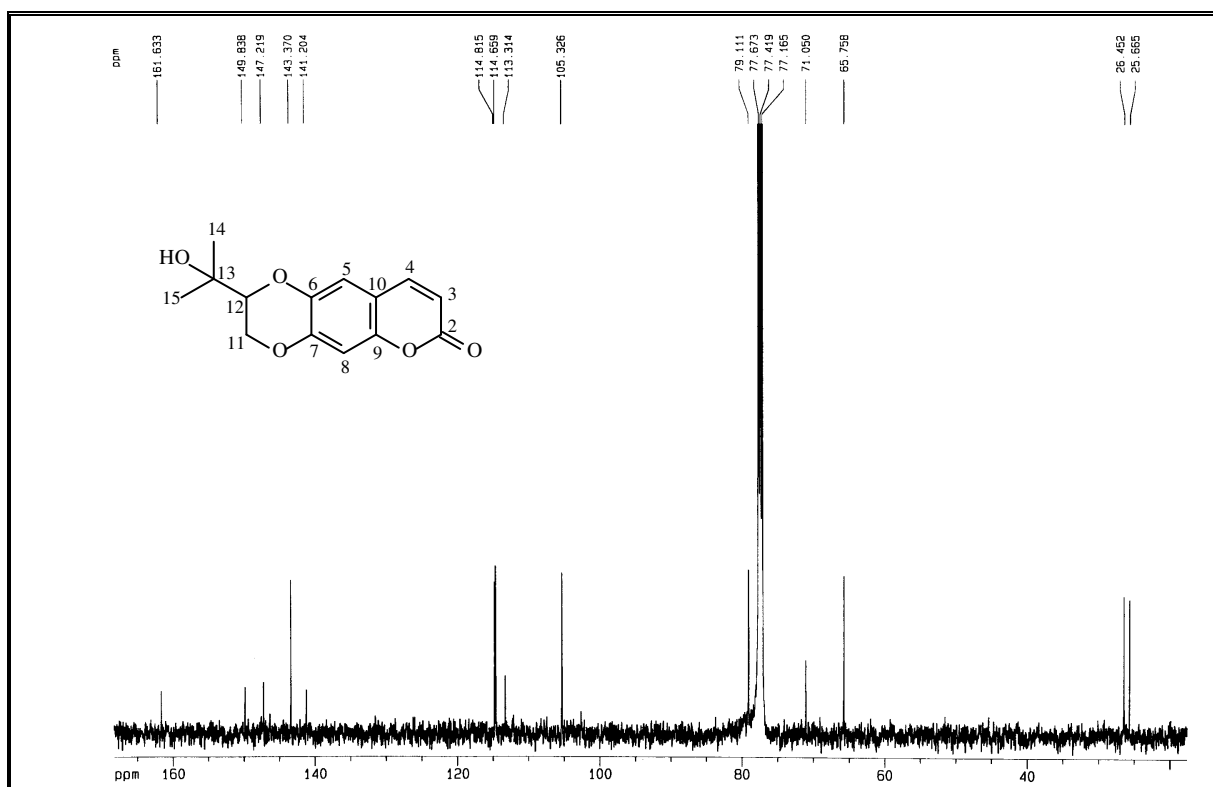


Figura 219. Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, CDCl_3) de EBA-9 (593).

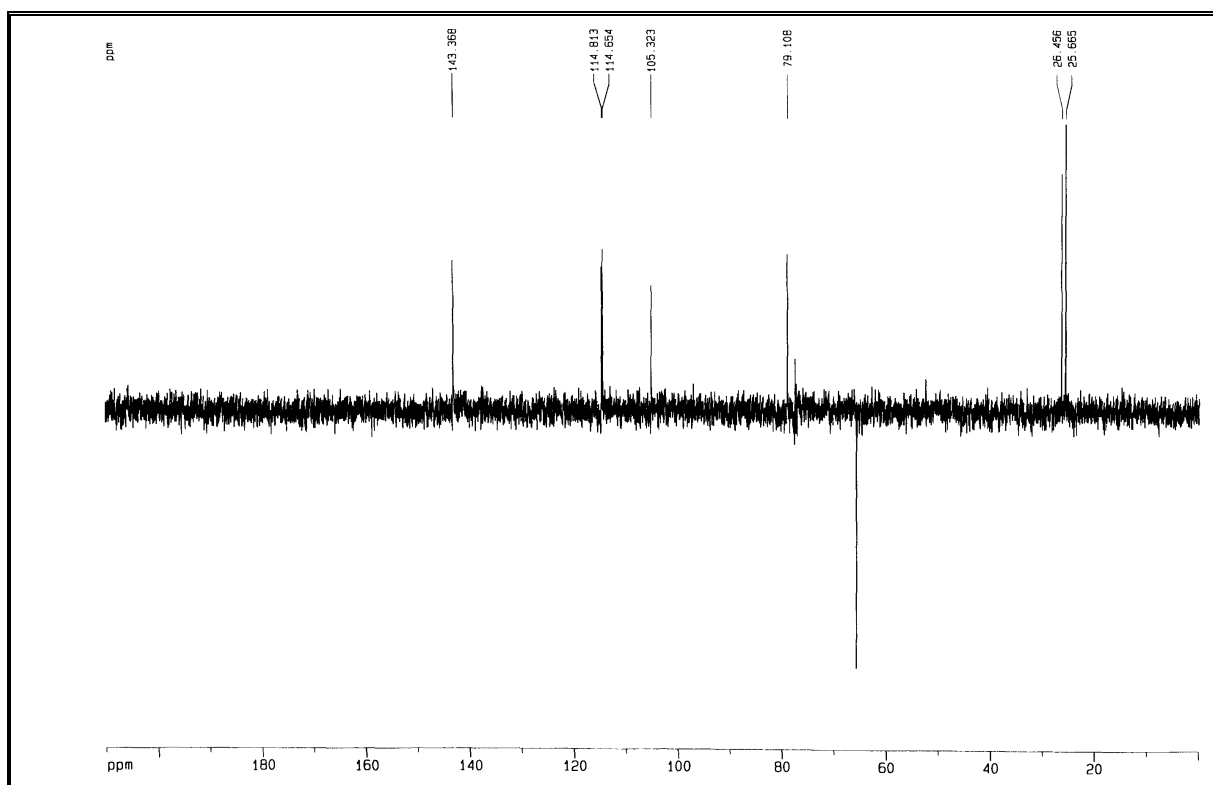


Figura 220. Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de EBA-9 (593).

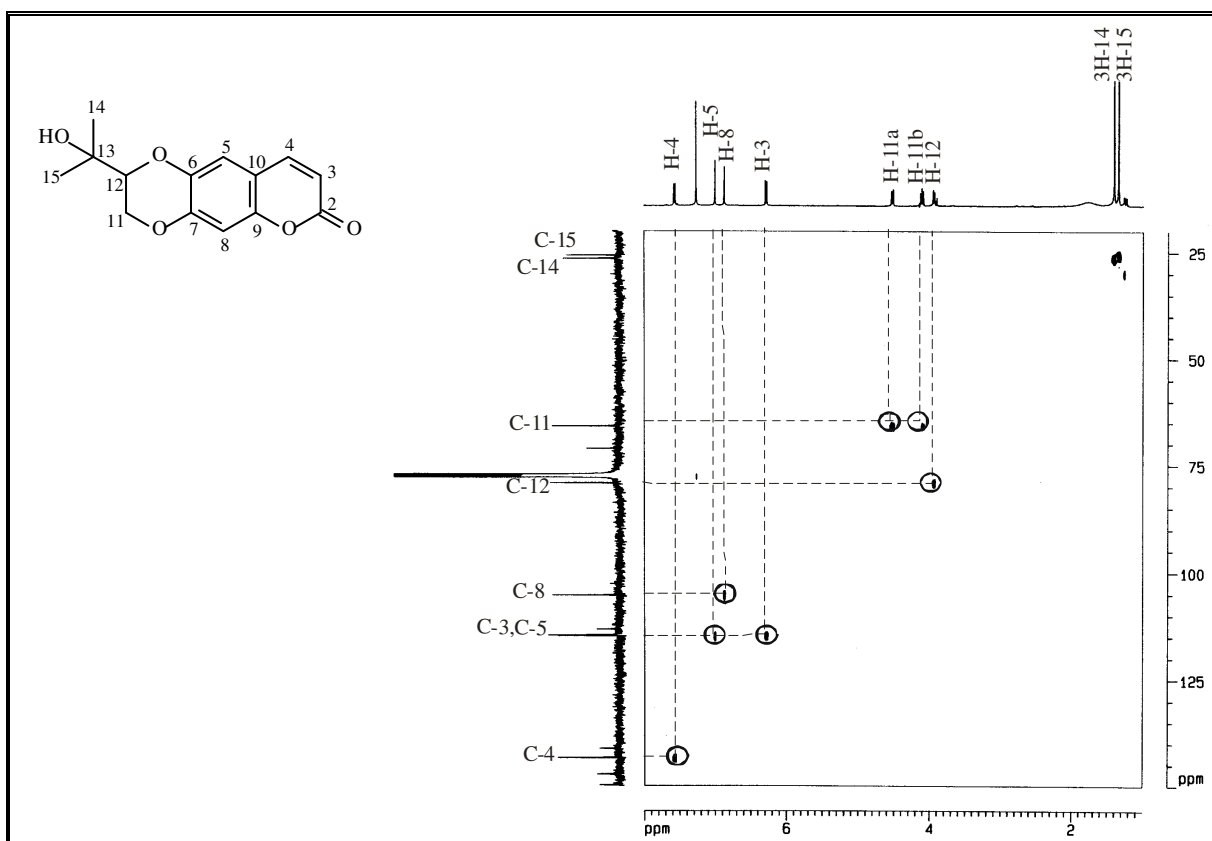


Figura 221. Espectro de RMN HMQC (500 e 125 MHz, CDCl_3) de EBA-9 (**593**).

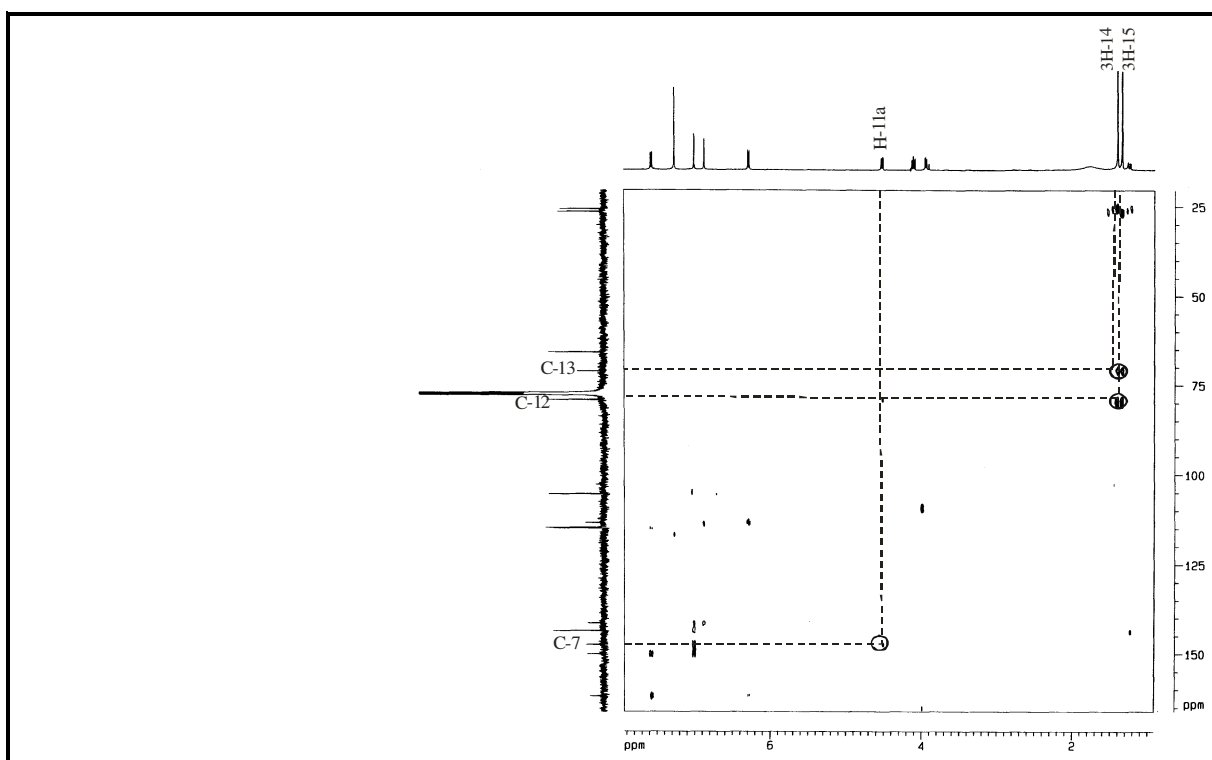


Figura 222. Espectro de RMN HMBC (500 e 125 MHz, CDCl_3) de EBA-9 (**593**).

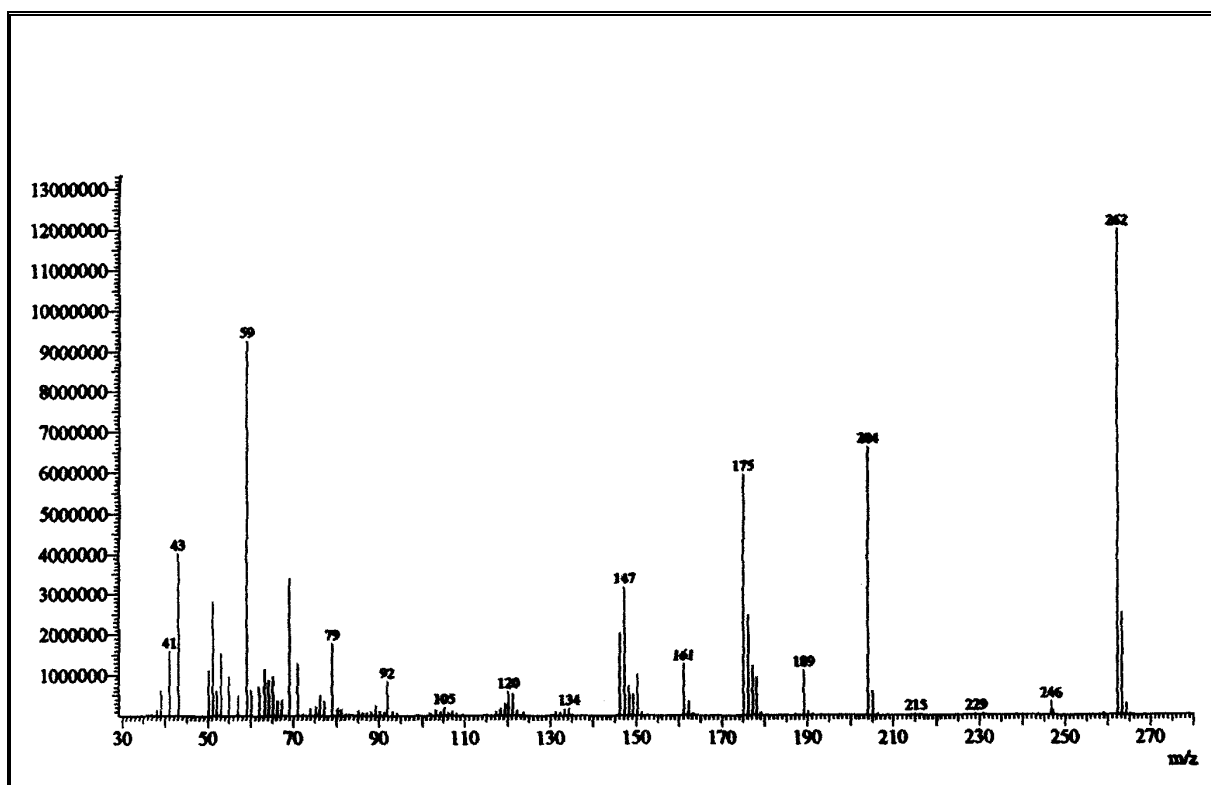


Figura 223. Espectro de massa de EBA-9 (593).

3.6 Elucidação estrutural do ácido graxo

3.6.1 Determinação estrutural de EBE-5 (629)

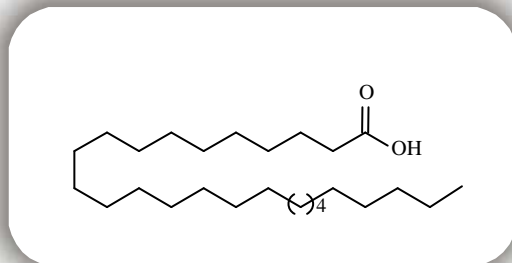
A substância codificada de EBE-5 foi isolada da fração Hexano/AcOEt 10%, obtida do extrato hexânico das flores de *E. betonicaeforme* (item 4.6.3.1, pág. 349, Fluxograma 9, pág. 356), sob a forma de um sólido branco amorfo e com ponto de fusão na faixa de 61,4-62,4 °C.

O espectro de absorção na região do infravermelho (Fig. 224, pág. 278) apresentou bandas em 3448 e 1705 cm^{-1} compatíveis com a presença de função ácido carboxílico, além das bandas em 2919 e 2844 cm^{-1} , referentes à deformação axial de C-H.

O espectro de RMN ^{13}C -BB [125 MHz, CDCl_3] (Fig. 226, pág. 279) apresentou 12 linhas espectrais, onze localizadas em região de carbonos com hibridação sp^3 e uma em região de carbonos com hibridação sp^2 . A análise comparativa entre os espectros BB e DEPT 135° (Fig. 227, pág. 279) possibilitou identificar na estrutura de EBE-5 a presença de um carbono metílico (δ_{C} 14,3) e dez carbonos metilênicos (δ_{C} 34,1; 32,2; 29,9; 29,8; 29,7; 29,6; 29,5 e 29,3), dos quais o sinal em δ_{C} 29,9 apresentou uma elevada intensidade, revelando a existência de vários grupamentos metilênicos adicionais na molécula. O espectro apresentou ainda um pico em δ_{C} 179,5, referente a uma carboxila de ácido.

O espectro de RMN ^1H [500 MHz, CDCl_3] (Fig. 225, pág. 278) exibiu dois tripletos, um em δ_{H} 2,35 (1H, $J = 7,5$ Hz) e outro em δ_{H} 0,88 (3H, $J = 7,0$ Hz), referentes aos hidrogênios metilênicos alfa à carbonila e metílico terminal, um quinteto em δ_{H} 1,64 (2H, $J = 7,1$ Hz), referente a hidrogênios ligados a carbonos alifáticos e um singlete intenso em δ_{H} 1,26, corroborando a existência de vários grupamentos metilênicos na molécula.

O espectro de massa (Fig. 228, pág. 280), obtido por impacto eletrônico a 70 eV, registrou o pico do íon molecular $[\text{M}]^{\ddagger}$ em m/z 396 (5%) e possibilitou determinar a quantidade dos grupamentos metilênicos. De acordo com esses dados foi possível inferir para EBE-4 a fórmula molecular $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$, possuindo uma lacuna de insaturação, justificado pelo grupo carbonila. Baseando-se na interpretação dos dados espectroscópicos e comparação com dados de RMN ^{13}C registrados na literatura (Shriner et al., 2004), pode-se concluir que EBE-5 trata-se do ácido hexacosanóico, denominado usualmente de ácido cerótico, um constituinte bastante comum em várias espécies de plantas.



Ácido Hexacosanóico
(Ácido cerótico)

Tabela 56. Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^{13}C (CDCl_3) de EBE-5 (**629**).

C	δ_{C} EBE-5	Lit.*
1	179,5	-
2	34,1	34,0
3	24,9	24,8
4-22	29,9-29,3	-
23	32,2	31,9
24	22,9	22,7
25	14,3	14,0

*Deslocamentos químicos da literatura (FD Gunstone, <http://www.lipidlibrary.co.uk/nmr/nmroils/index.htm>)

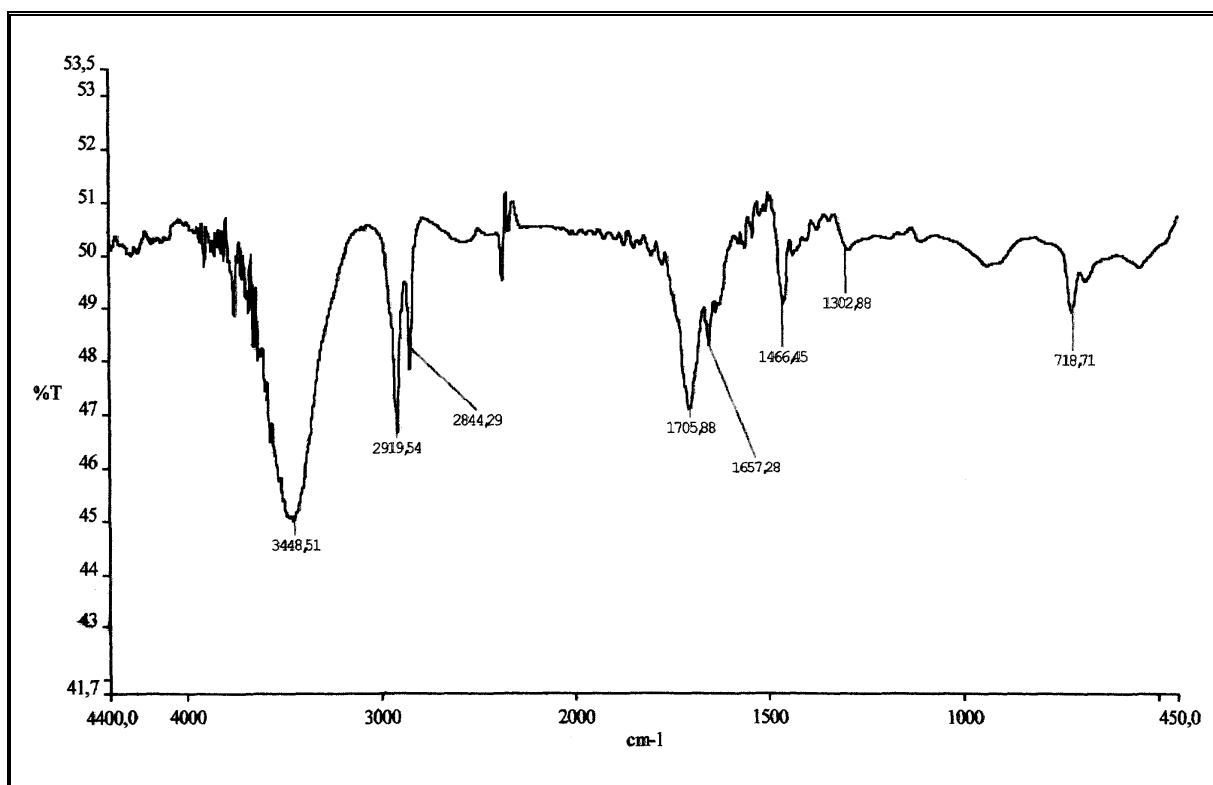


Figura 224. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBE-5 (629).

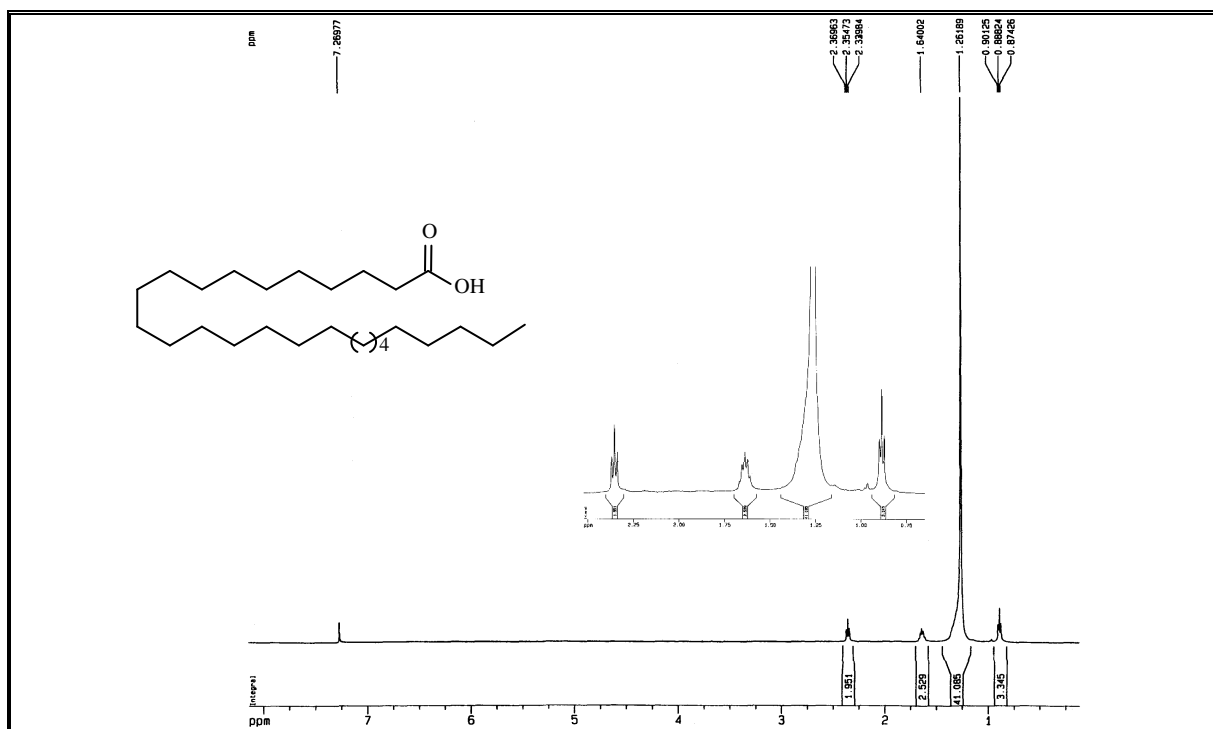


Figura 225. Espectro de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) de EBE-5 (629).

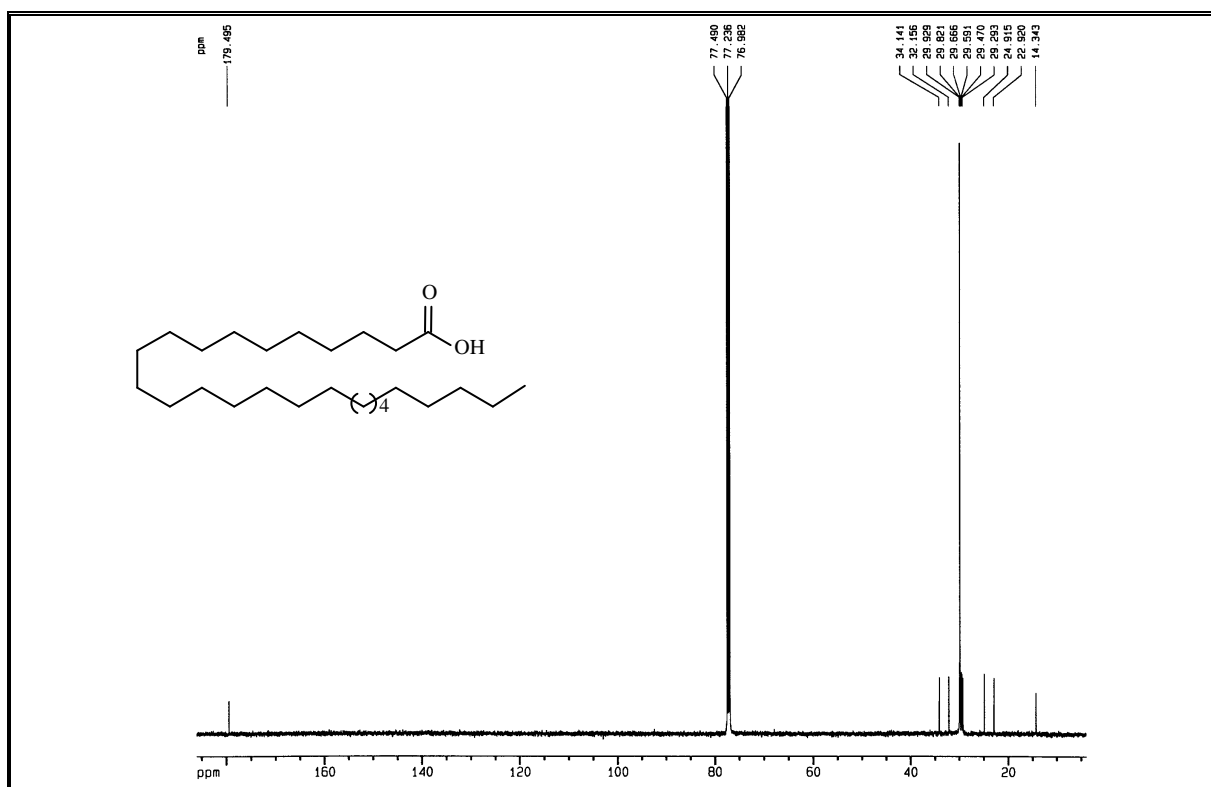


Figura 226. Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, CDCl_3) de EBE-5 (629).

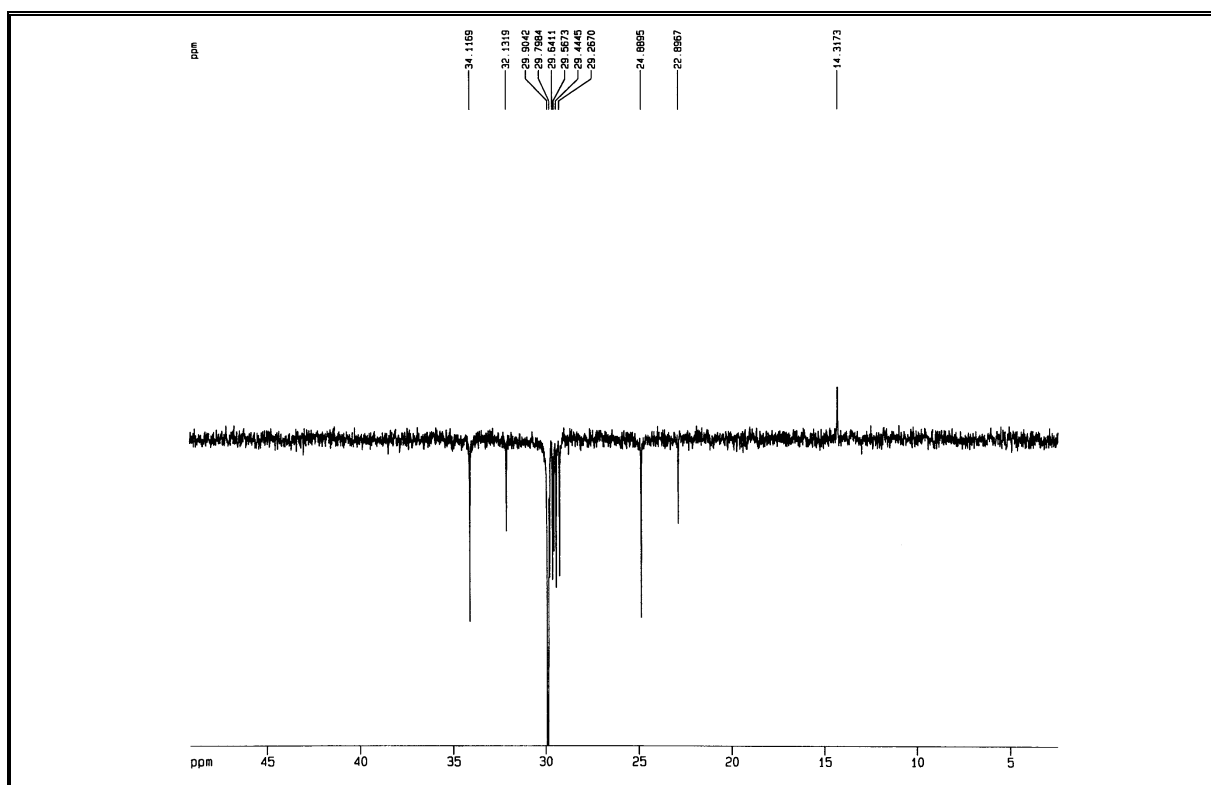


Figura 227. Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de EBE-5 (629).

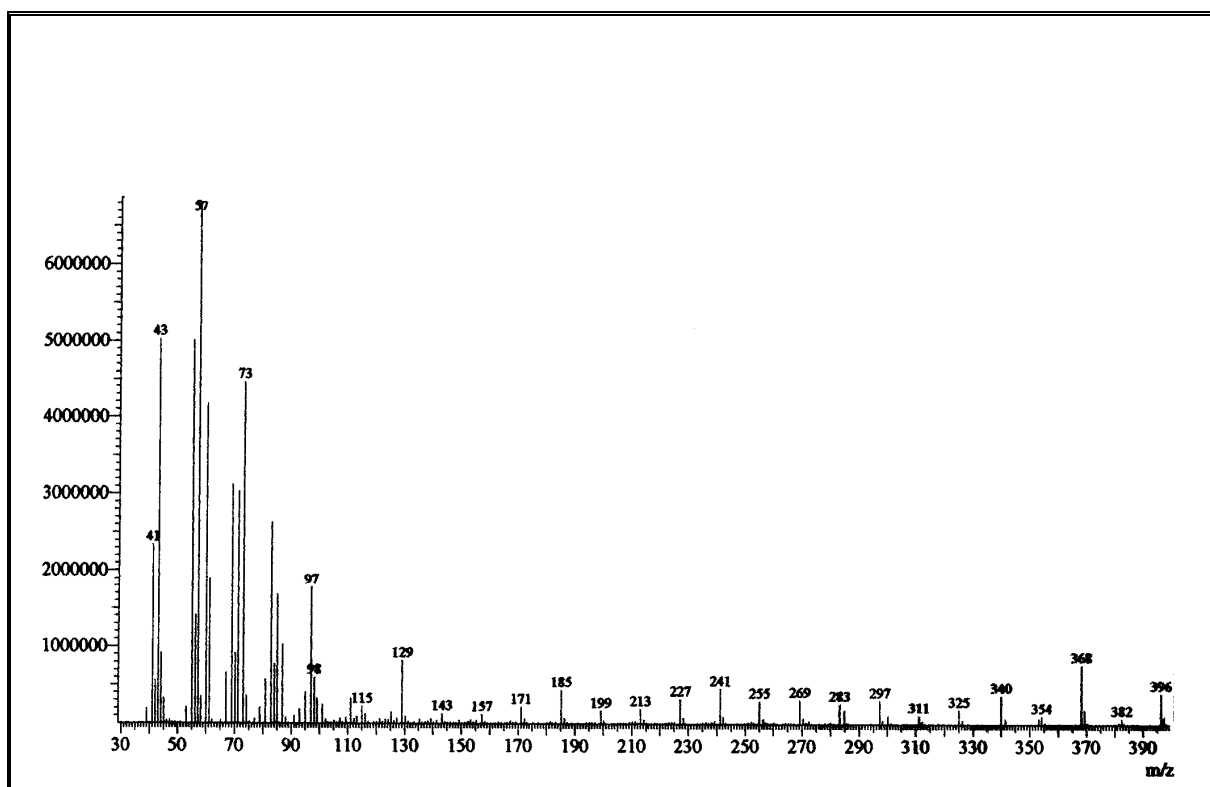


Figura 228. Espectro de massa de EBE-5 (629).

3.7 Elucidação estrutural das cromonas

3.7.1 Determinação estrutural de EBEO-1 (**52**)

EBEO-1 foi isolada de uma alíquota do óleo essencial das raízes de *E. betonicaeforme* (item 4.4.2, pág. 328 e 329, Fluxograma 3, pág. 330) sob a forma de um sólido amarelo, com ponto de fusão na faixa de 43,0-44,0 °C.

O espectro de absorção na região do infravermelho (Fig. 230, pág. 284) apresentou bandas em 1692 cm⁻¹, referentes à deformação axial de carbonila conjugada, uma banda em 1611 cm⁻¹, característica de ligação dupla, bandas em 2976 e 2933 cm⁻¹, características de deformação axial de C-H, e 1257 a 1105 cm⁻¹ características de deformação axial de ligação C-O.

O espectro de RMN ¹³C-BB [125 MHz, CDCl₃] (Fig. 232, pág. 285) apresentou doze linhas espectrais. O padrão de hidrogenação relativo a cada átomo de carbono foi caracterizado através do espectro DEPT 135° (Fig. 233, pág. 285), enquanto que o número de carbonos não-hidrogenados foi determinado pela subtração dos referidos espectros. De forma que o composto **52** apresentou em sua estrutura quatro carbonos metínicos, todos com hibridação sp² (δ_C 135,8; 133,9; 124,6 e 1118,9); dois carbonos metilênicos, um com hibridação sp³ (δ_C 49,2) e outro com hibridação sp² (δ_C 113,5). O espectro mostrou ainda cinco carbonos não-hidrogenados, quatro deles com hibridação sp² (δ_C 192,9, 159,9; 130,9; 120,3) e um com hibridação sp³ (δ_C 79,8), além de um sinal em δ_C 27,0, que de acordo com o espectro de HMQC corresponde a dois carbonos metílicos. O sinal em δ_C 192,9 confirma a presença de uma carbonila de cetona conjugada, em acordo com o espectro de infravermelho.

O espectro de RMN ¹H [500 MHz, CDCl₃] (Fig. 231, pág. 284) revelou, na região de aromáticos, a presença dos sinais em δ_H 7,56 (dd, *J* = 8,6 e 2,3 284), 6,90 (d, *J* = 8,6 Hz) e 7,87 (d, *J* = 2,3 Hz), cujos valores das constantes de acoplamento são compatíveis com acoplamentos do tipo *orto* e *meta*. Foram também verificados sinais em δ_H 6,65 (dd, *J* = 17,6 e 6,7 Hz), 5,21 (d, *J* = 10,9/H-12a) e 5,66 (d, *J* = 17,6/H-12b) associados a um grupo vinila. O espectro mostrou ainda um sinal em δ_H 2,73 (s), com integração para dois hidrogênios, correspondente a um grupamento metilênico e outro sinal em δ_H 1,46 (s), de elevada intensidade e com integração para três hidrogênios, compatíveis com a presença de dois grupos metilas na molécula.

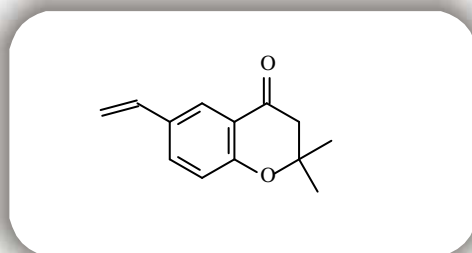
O espectro de correlação heteronuclear ^1H - ^{13}C a uma ligação –HMQC (Fig. 234, pág. 286), possibilitou correlacionar com segurança todos os sinais de hidrogênios aos seus respectivos carbonos.

A posição do grupo vinila foi definida através do espectro de correlação heteronuclear ^1H - ^{13}C a mais de uma ligação – HMBC (Fig. 235, pág. 286) o qual revelou correlações à longa distância entre o hidrogênio H-11 (δ_{H} 6,65) com os carbonos C-5 (δ_{C} 124,6) e C-7 (δ_{C} 133,9), enquanto os hidrogênios metilênicos do grupo vinila H-12a (δ_{H} 5,21) e H-12b (δ_{H} 5,66), revelaram acoplamento com o carbono C-6 (δ_{C} 130,9). Em adição todas as demais correlações foram comprovadas através desse experimento, como sumarizado na Figura 229.



Figura 229. Acoplamentos à longa distância (^1H , ^{13}C – HMBC) observados para EBEO-1 (**52**).

O espectro de massa (Fig. 79, pág. 154) obtido por impacto eletrônico a 70 eV, mostrou o pico do íon molecular $[\text{M}]^{\dagger}$ em m/z 202 (35%), um pico em m/z 187 (100%) caracterizando a perda de CH_3 , um pico em m/z 146 (78%), referente a perda de $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$, e outro em m/z 118 (38%) relativo a perda de CO , corroborando com a estrutura proposta. Deste modo, com base na análise descrita acima e ainda por comparação com dados de RMN ^1H registrados na literatura (Bohlmann et al., 1981d), chegou-se à conclusão que o composto **52** trata-se de uma cromona de fórmula molecular $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$, denominada de 2,2-dimetil-6-vinil-croman-4-ona. Este metabólito, apesar de já possuir registro na literatura, está sendo descrito no gênero *Eupatorium* pela primeira vez.

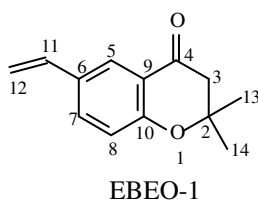


2,2-Dimetil-6-vinil-croman-4-ona

Tabela 57. Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^{13}C e ^1H (CDCl_3), HMQC e HMBC de EBEO-1 (**52**).

C	HMQC		HMBC		Lit.*
	δ_{C}	δ_{H}	$^2J_{\text{CH}}$	$^3J_{\text{CH}}$	δ_{H}
2	79,8	-	3H-13 3H-14 H-3		-
3	49,2	2,73 (s)		3H-13 3H-14	2,74
4	192,9	-	H-3	H-5	-
5	124,6	7,87 (d, $J = 2,3$)		H-7	7,88 (d)
6	130,9	-		H-8 2H-12	-
7	133,9	7,56 (dd, $J = 8,6$ e $2,3$)		H-5	7,57 (dd)
8	118,9	6,90 (d, $J = 8,6$)			6,91 (d)
9	120,3	-		H-8	-
10	159,9	-	H-8	H-5 H-7 H-8	-
11	135,8	6,65 (dd, $J = 17,6$ e $6,7$)		H-7	6,66 (dd, $J = 17,0$)
12	113,5	5,21 (d, $J = 10,9/\text{H-12a}$) 5,66 (d, $J = 17,6/\text{H-12b}$)			5,21 (d, $J = 10,5$) 5,68 (d, $J = 17,0$)
13	27,0	1,46 (s)		H-3	1,47 (s)
14	27,0	1,46 (s)		H-3	1,47 (s)

*Deslocamentos químicos da literatura (Bohlmann et al., 1981d). Constante de acoplamento (J) em Hz



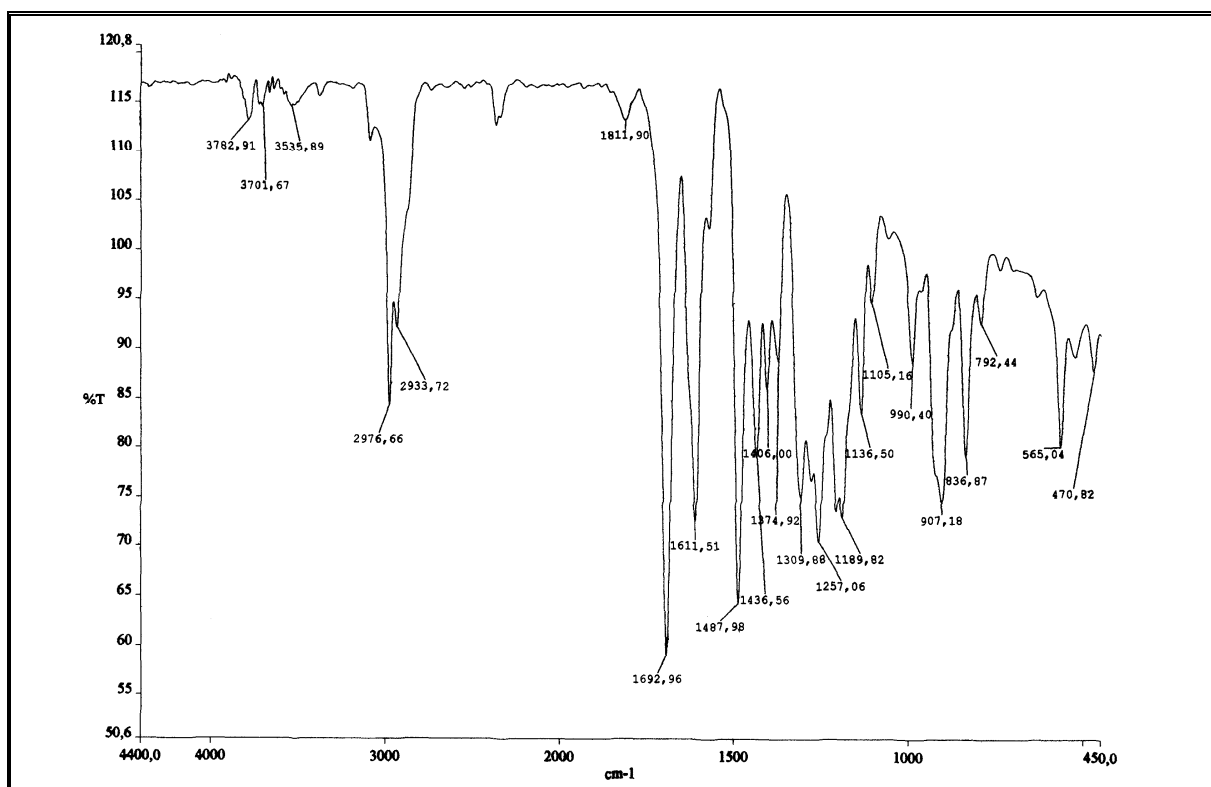


Figura 230. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBEO-1 (52).

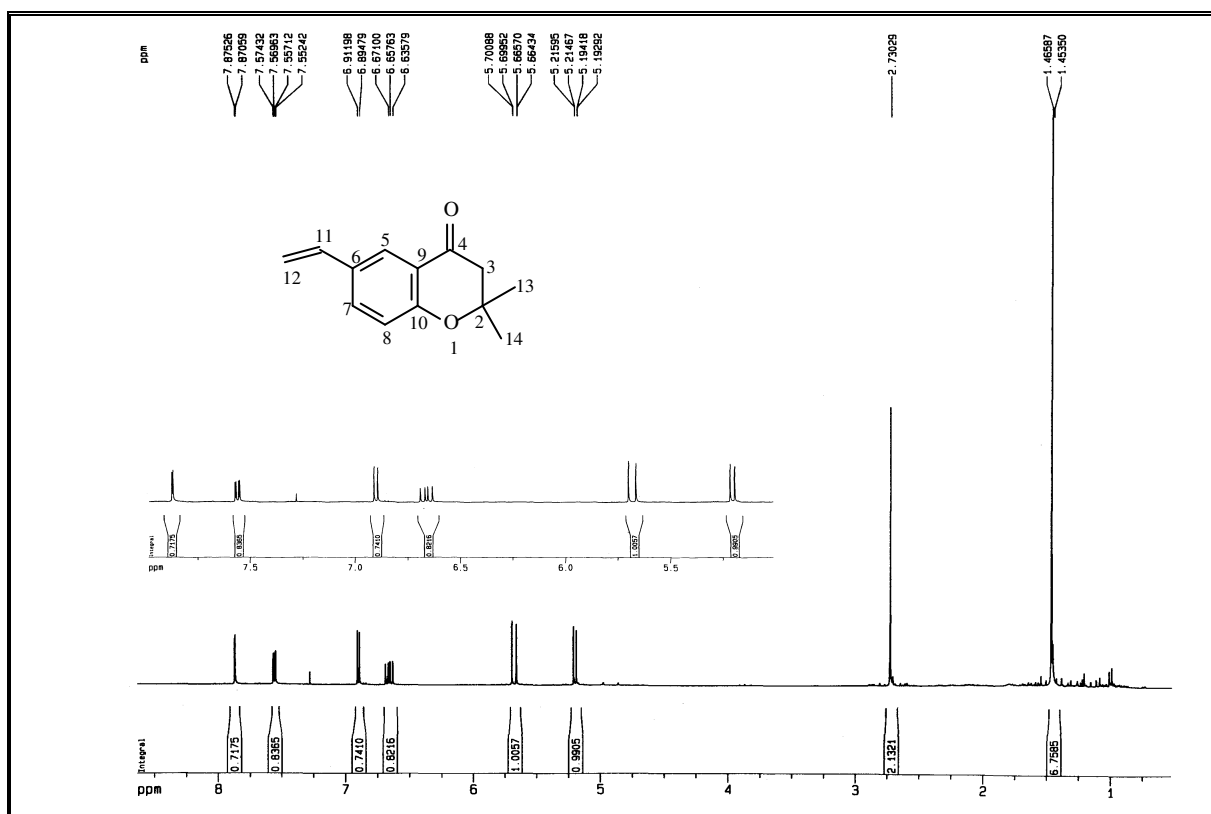


Figura 231. Espectro de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) de EBEO-1 (52).

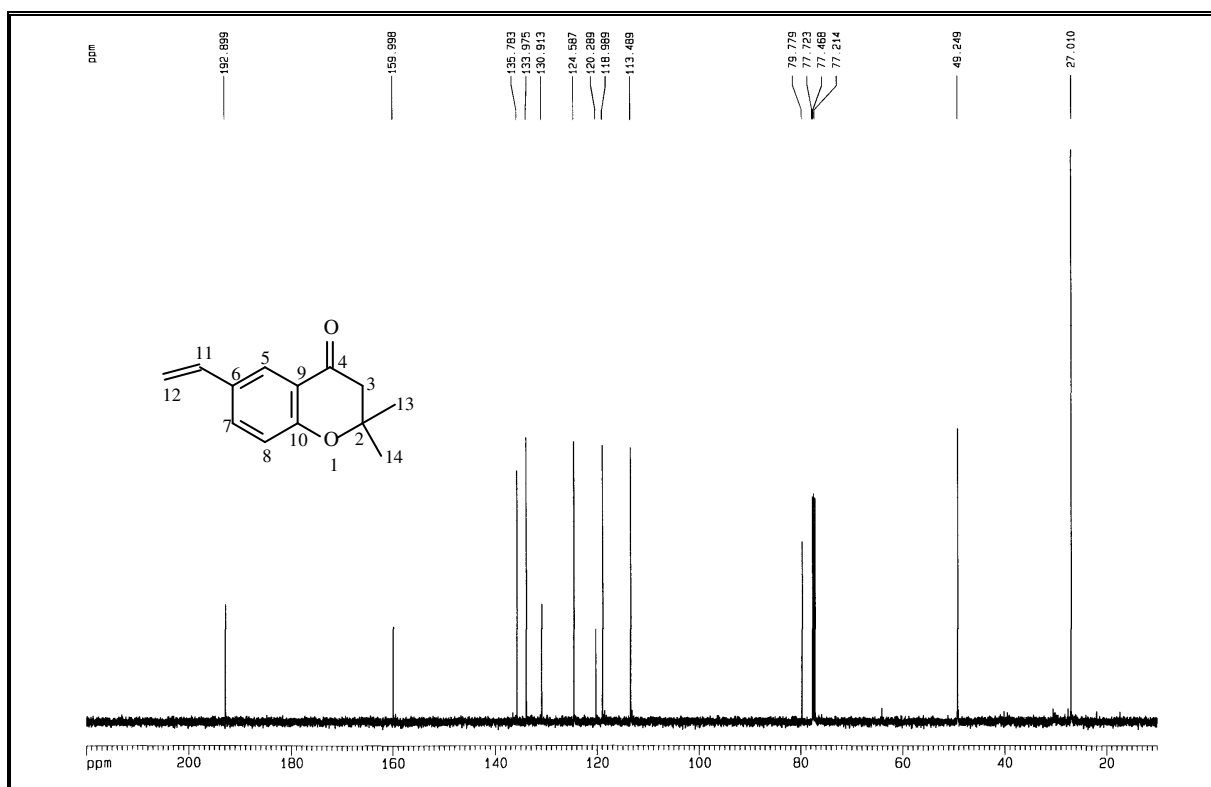


Figura 232. Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, CDCl_3) de EBEO-1 (52).

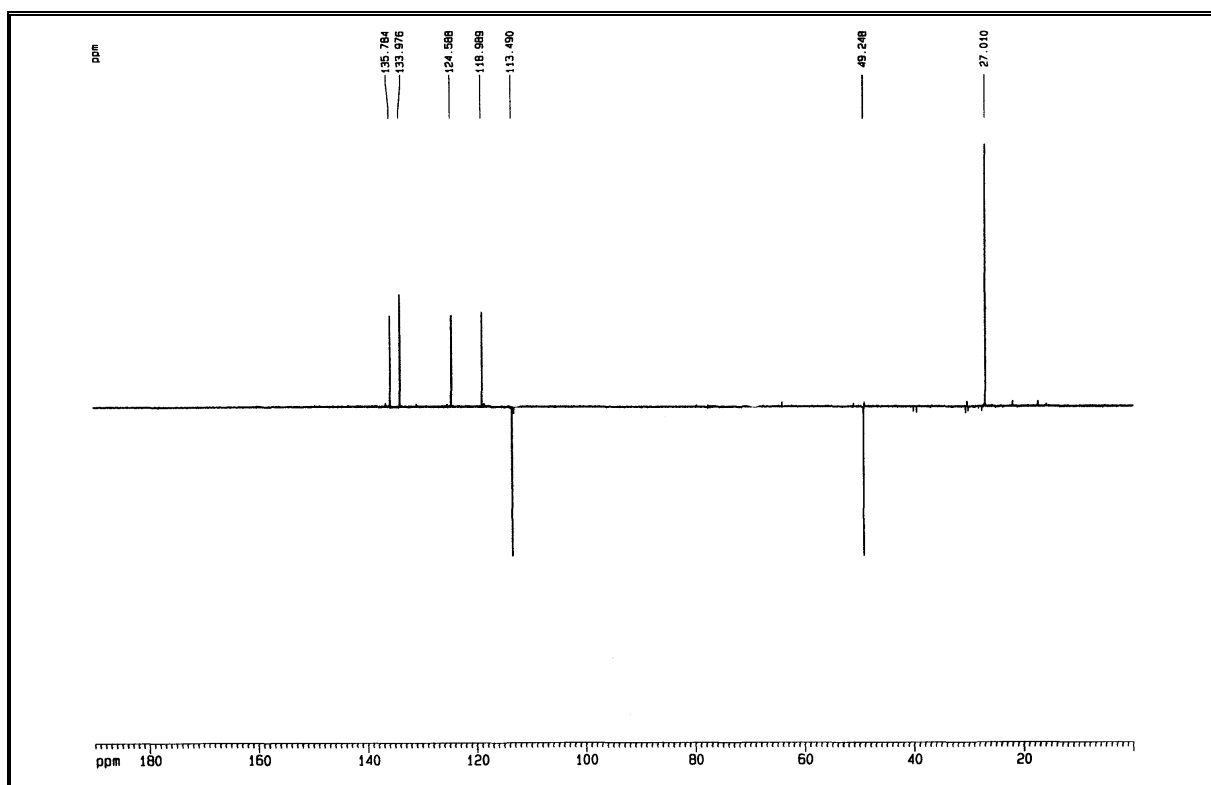


Figura 233. Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de EBEO-1 (52).

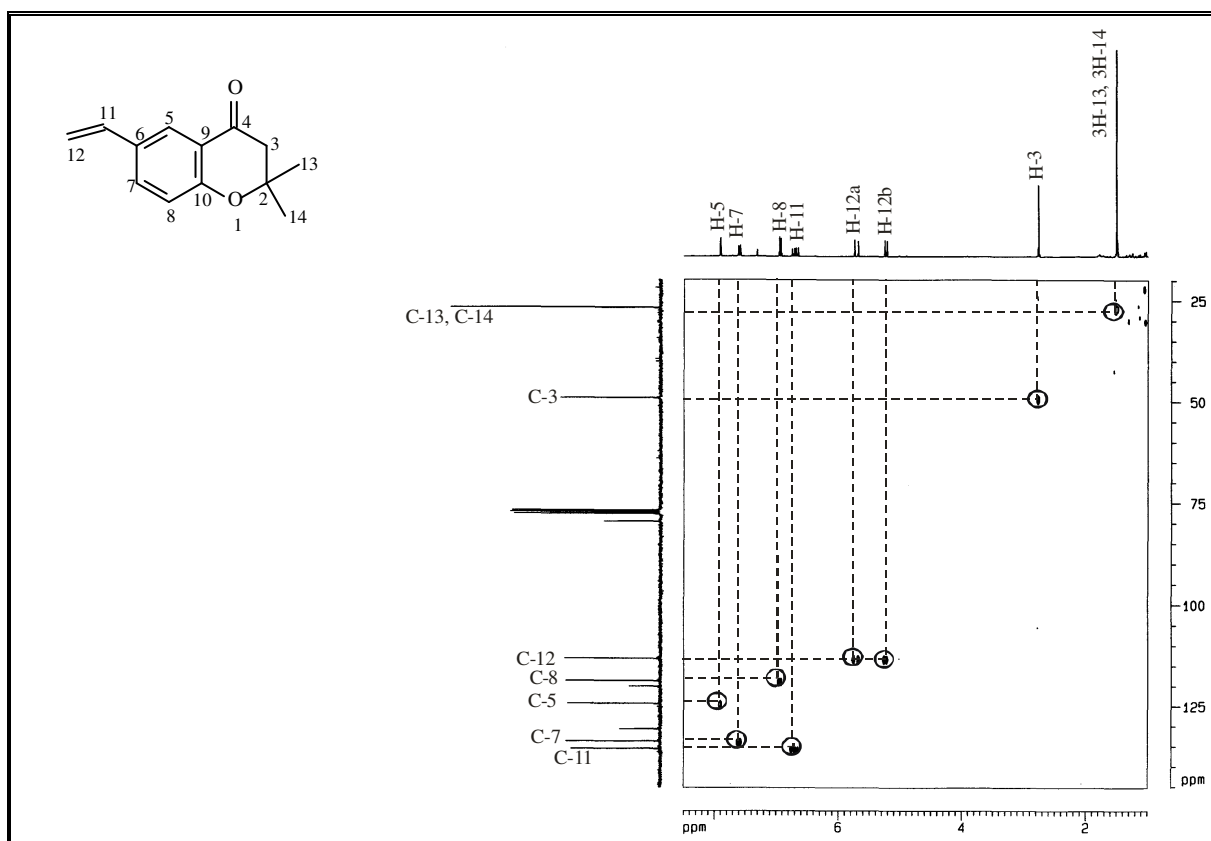


Figura 234. Espectro de RMN HMQC (500 e 125 MHz, CDCl_3) de EBEO-1 (**52**).

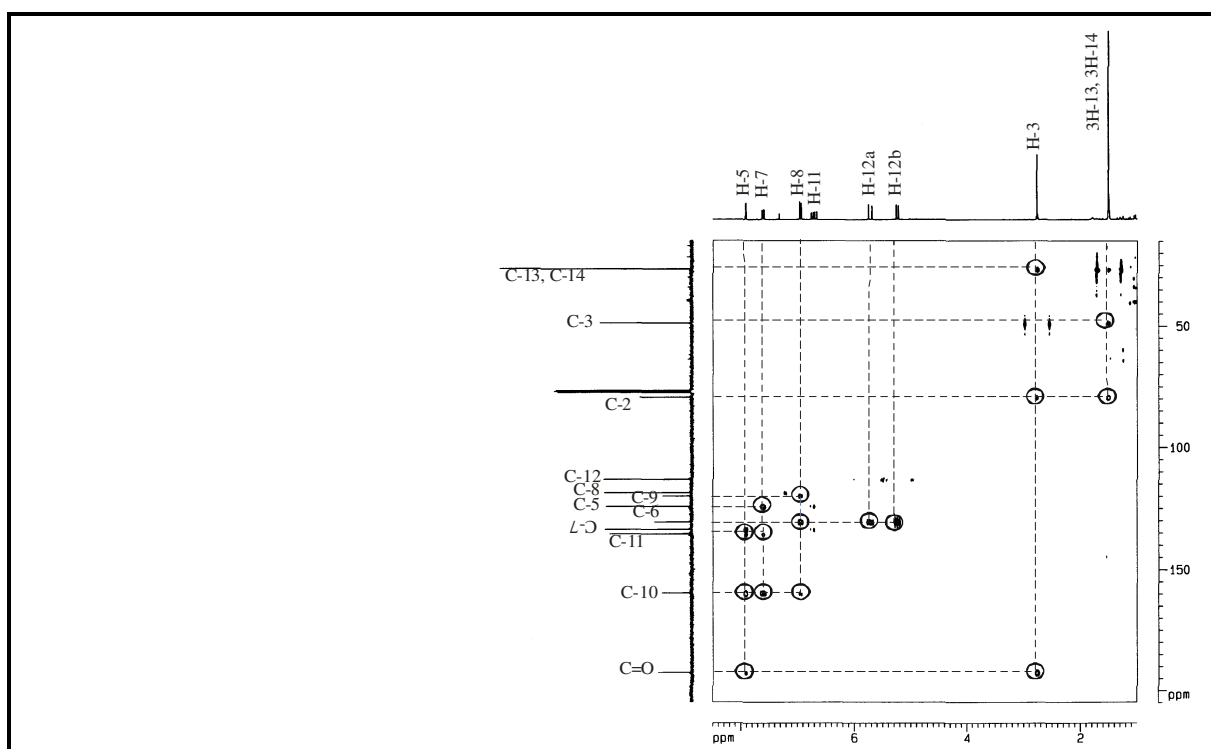


Figura 235. Espectro de RMN HMBC (500 e 125 MHz, CDCl_3) de EBEO-1 (**52**).

3.7.2 Determinação estrutural de EBE-14 (**659**)

A substância codificada de EBE-14 foi isolada do extrato EtOH das raízes de *E. betonicaeforme* (Item 4.6.6.1, pág. 358, Fluxograma 10, pág. 360), sob a forma de um óleo amarelo.

O espectro de absorção na região do infravermelho (Fig. 236, pág. 290) apresentou bandas intensas em 1687 e 1605 cm^{-1} características de deformação axial de grupos carbonila de cetona conjugada e de C=C de aromático, além das absorções em 1264 a 1060 cm^{-1} características à deformação axial de ligação C-O.

A análise comparativa dos espectros de RMN ^1H e ^{13}C de EBE-14, revelou que esta substância trata-se de uma cromona com estrutura semelhante ao composto EBEO-1 (**52**), discutido anteriormente.

O espectro de RMN ^{13}C -BB [75 MHz, CD_3OD] (Fig. 238, pág. 291) apresentou doze linhas espectrais. A análise comparativa entre os espectros BB e DEPT 135° (Fig. 239, pág. 291) revelou a presença de três carbonos metínicos em δ_{C} 135,6; 128,3; e 119,2, todos em região de carbono com hibridação sp^2 , um carbono metilênico em δ_{C} 48,8, e três carbonos metílicos em δ_{C} 26,7 (2x CH_3) e δ_{C} 26,5. A subtração dos referidos espectros revelou a presença de cinco carbonos não-hidrogenados, dos quais os sinais em δ_{C} 196,4 e 191,8 foram atribuídos a carbonilas de cetonas envolvidas em conjugação. Estes dados estão ilustrados na Tabela 58, representada abaixo.

Tabela 58. Padrão de hidrogenação determinado através da análise comparativa entre os espectros de RMN ^{13}C -BB e DEPT 135° de EBE-14.

C	CH	CH ₂	CH ₃	Total de carbonos
196,4 (C=O) ^a	119,2	48,8	26,8	
191,8 (C=O) ^a	128,3		26,8	
163,6 (C-O) ^b	135,6		26,5	
130,4				
119,4				
80,5				
6C	3CH	1CH₂	3CH₃	C₁₃H₁₄O₃

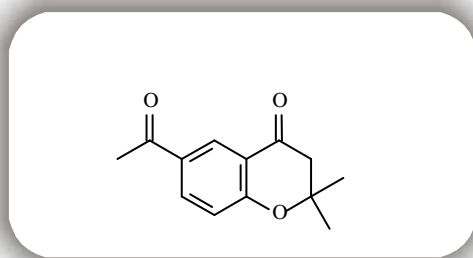
a – Oxigênio pertencente a um grupo carbonila de cetona; b – um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbonos (um sp^2 e outro sp^3).

O espectro de RMN ^1H [300 MHz, CDCl_3] (Fig. 237, pág. 290) apresentou sinais em δ_{H} 8,41 (d, $J = 2,2$ Hz), 8,11 (d, $J = 8,7$ e $2,2$ Hz) e 6,97 (d, $J = 8,7$ Hz), compatíveis com átomos de hidrogênios aromáticos e que, pelos valores das constantes de acoplamento mantém uma relação *meta*, *orto/meta* e *orto*, respectivamente.

O espectro apresentou ainda um sinal em δ_{H} 2,75 (s), com integração para dois hidrogênios, referente a um grupamento metilênico, um sinal em δ_{H} 2,57 (s), com integração para três hidrogênios e outro de maior intensidade em δ_{H} 1,47 (s), com integração para seis hidrogênios, que foram associados à presença de três grupos metilas na molécula.

Através do espectro de correlação heteronuclear ^1H - ^{13}C a uma ligação –HMQC (Fig. 240, pág. 292), foi possível associar de forma inequívoca todos os hidrogênios aos seus respectivos carbonos.

De acordo com as considerações relacionadas acima e através de comparação com dados de RMN ^{13}C registrados na literatura (Bohlmann et al., 1977b), chegou-se à conclusão que EBE-14 trata-se de uma cromona de fórmula molecular $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$, denominada de 6-acetil-2,2-dimetil-croman-4-ona. Este metabólito, apesar de já possuir registro na literatura, ainda não havia sido descrito no gênero *Eupatorium*.

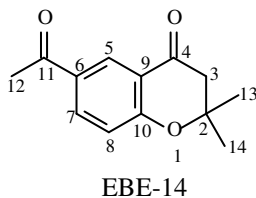


6-Acetil-2,2-dimetil-croman-4-ona

Tabela 59. Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^{13}C e ^1H (CDCl_3), HMQC de EBE-14 (659).

C	HMQC		Lit*
	δ_{C}	δ_{H}	δ_{H}
2	80,5	-	-
3	48,8	2,75 (s)	2,68
4	196,4	-	-
5	128,3	8,41 (d, $J = 2,2$)	8,33 (d, $J = 2,0$)
6	130,4	-	-
7	135,6	8,11 (dd, $J = 8,7$ e $2,2$)	8,08 (dd, $J = 8,2$ e $2,0$)
8	119,2	6,96 (d, $J = 8,7$)	6,93 (d, $J = 8,2$)
9	119,4	-	-
10	163,6	-	-
11	191,8	-	-
12	26,5	2,57 (s)	2,53 (s)
13	26,8	1,47 (s)	1,78 (s)
14	26,8	1,47 (s)	1,78 (s)

*Deslocamentos químicos da literatura (Bohlmann et al., 1977b). Constante de acoplamento (J) em Hz



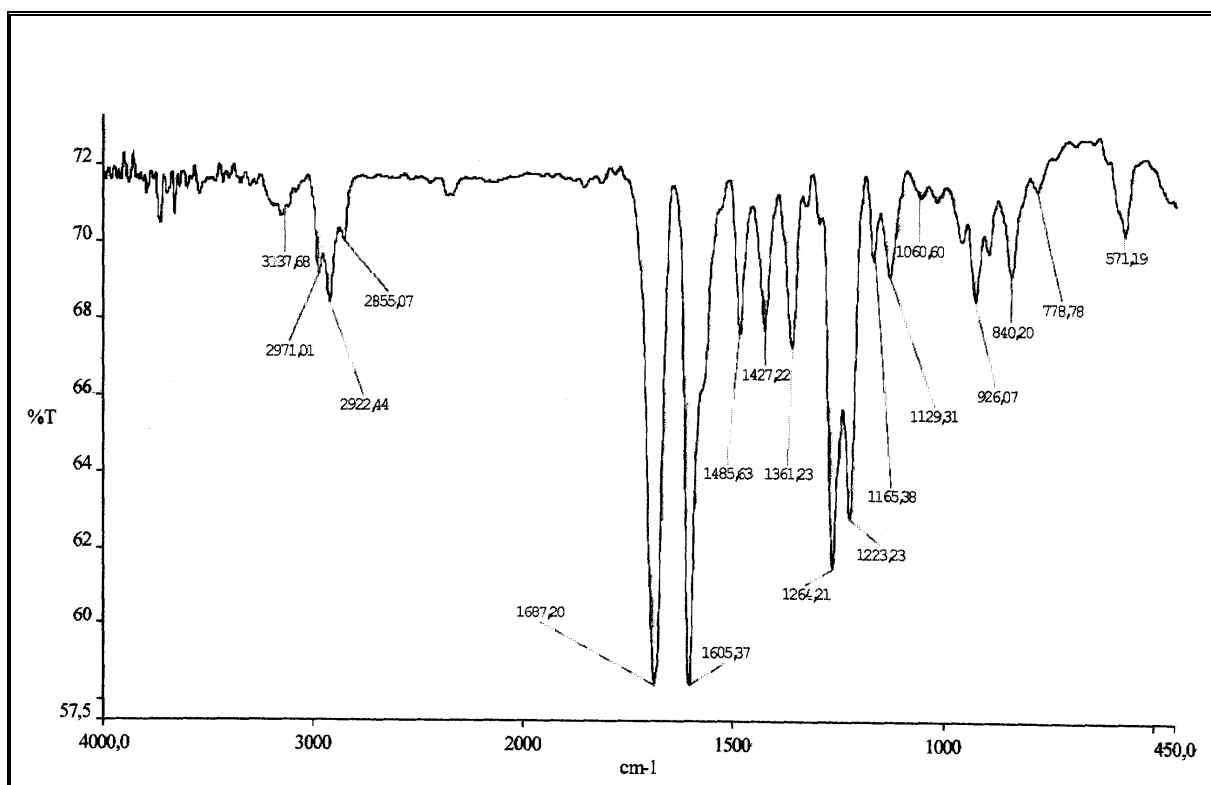


Figura 236. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBA-14 (659).

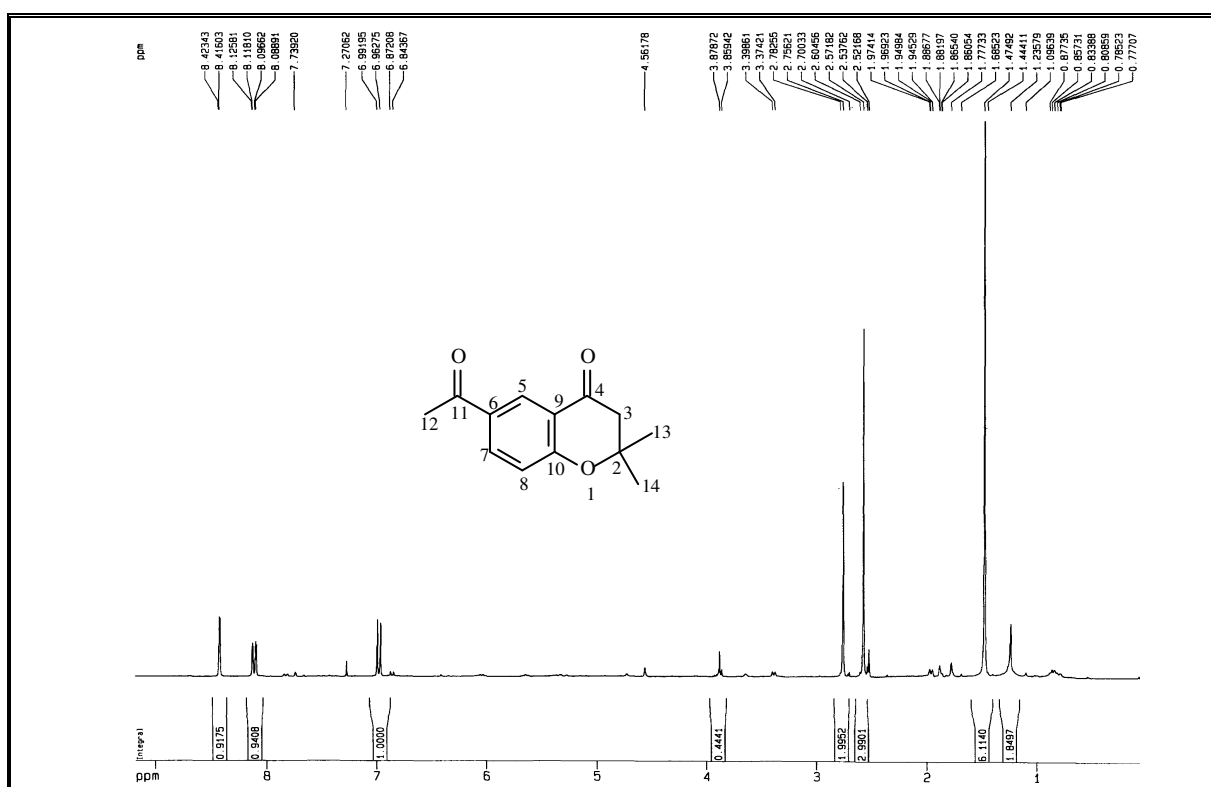


Figura 237. Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) de EBE-14 (659).

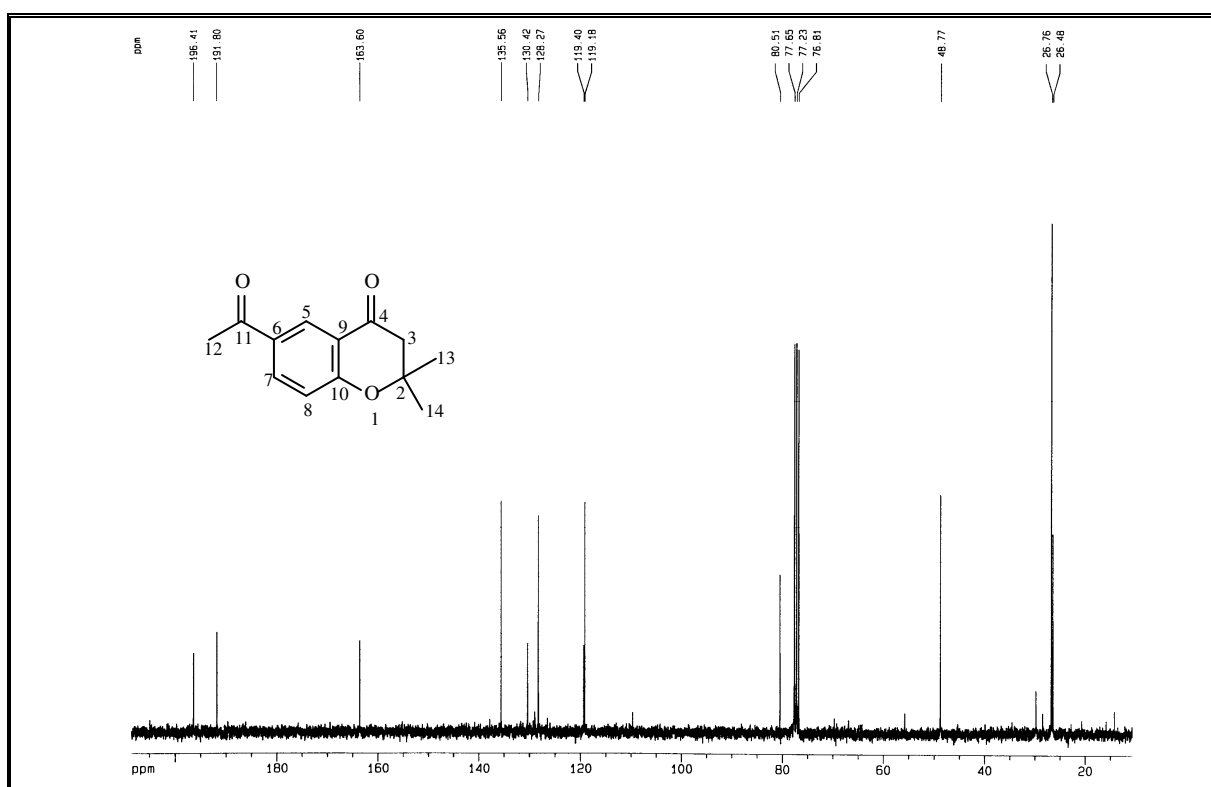


Figura 238. Espectro de RMN ^{13}C -BB (75 MHz, CDCl_3) de EBE-14 (659).

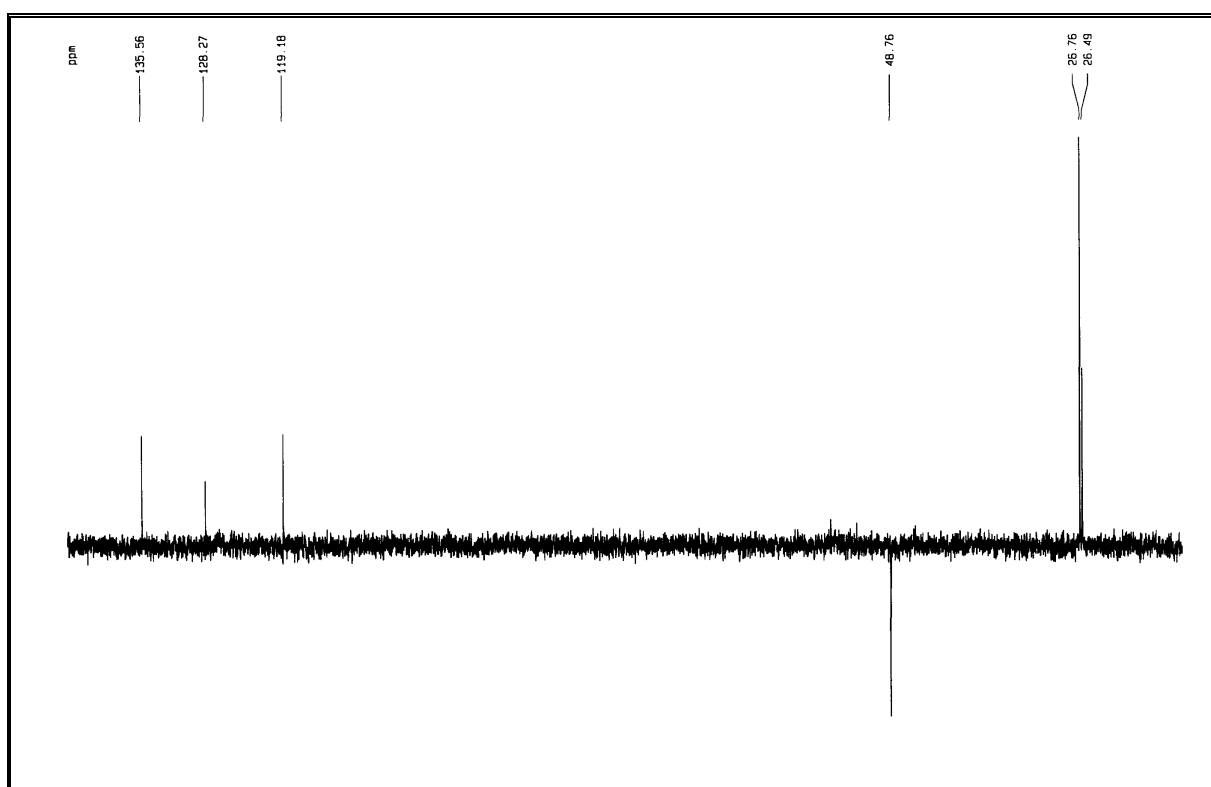


Figura 239. Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (75 MHz, CDCl_3) de EBE-14 (659).

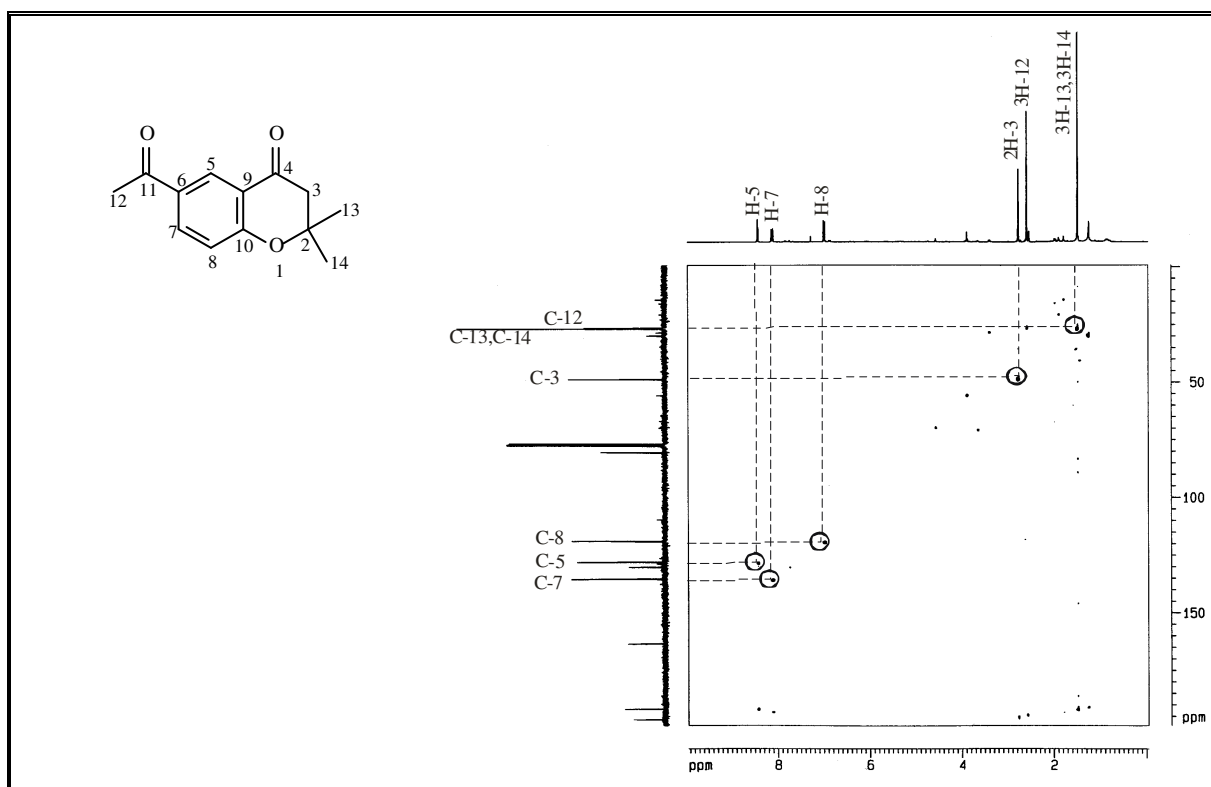


Figura 240. Espectro de RMN HMQC (300 e 75 MHz, CDCl_3) de EBE-14 (659).

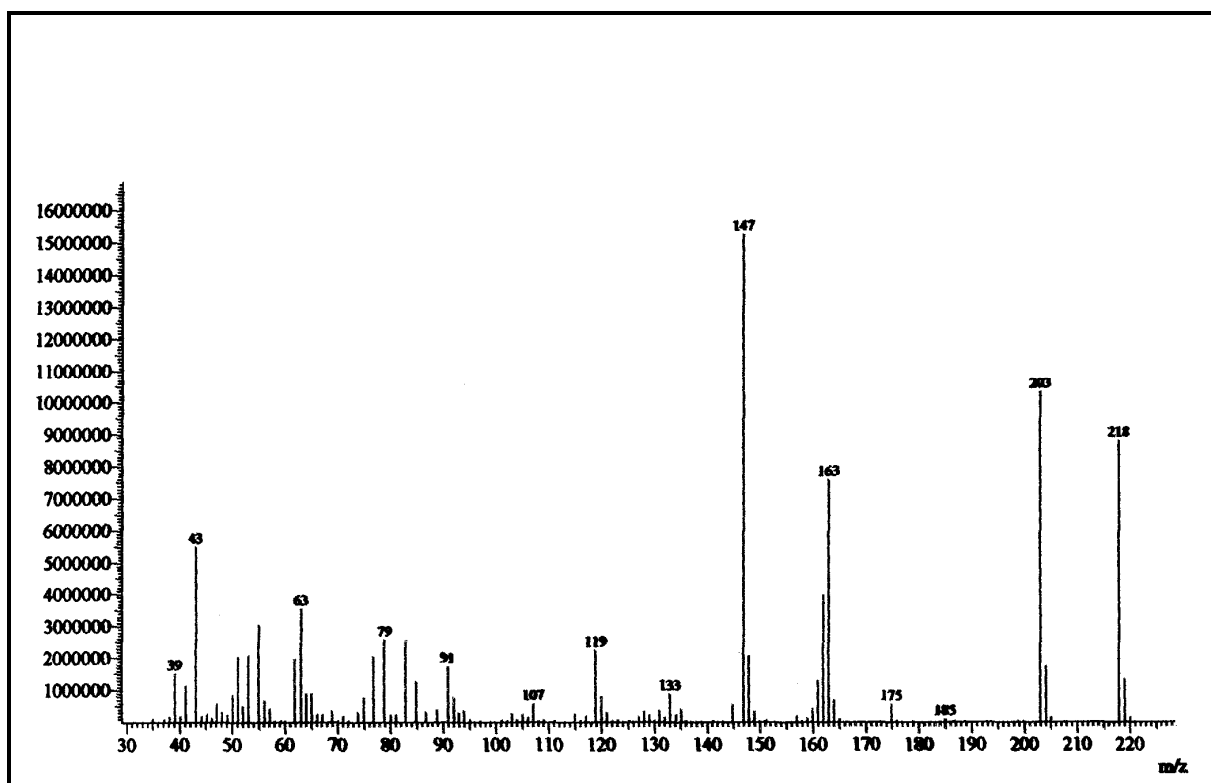


Figura 241. Espectro de massa de EBE-14 (659).

3.8 Elucidação estrutural do derivado fenólico

3.8.1 Determinação estrutural de EBEO-2 (**53**)

EBEO-2 foi isolada de uma alíquota do óleo essencial das raízes de *E. betonicaeforme* (item 4.4.2, pág. 328, Fluxograma 3, pág. 330) sob a forma de um óleo amarelo.

O espectro de absorção na região do infravermelho (Fig. 243, pág. 296) apresentou uma banda larga centrada em 3451 cm^{-1} sugerindo a presença de hidroxila, uma absorção em 1640 cm^{-1} característica de carbonila conjugada, bandas em 1210 a 1013 cm^{-1} , correspondentes à deformação axial de ligação C-O, além das absorções em 1573 a 1443 cm^{-1} características de deformação axial C-C de anel aromático.

O espectro de RMN ^{13}C -BB [125 MHz, CD_3OD] (Fig. 245, pág. 297) apresentou doze linhas espectrais. Análise comparativa entre os espectros BB e DEPT 135° (Fig. 246, pág. 297) revelou a presença de cinco carbonos metínicos em δ_{C} (135,8; 133,1; 128,2; 120,5 e 118,9), um carbono metilênico em δ_{C} 112,5 e dois carbonos metílicos em δ_{C} 28,5 e δ_{C} 21,7. A diferença dos referidos espectros revelou a presença de três carbonos não-hidrogenados, dos quais o sinal em δ_{C} 196,3 foi associado a uma carbonila de cetona em ligação de hidrogênio e conjugada com um anel aromático, confirmando os dados obtidos no espectro de infravermelho.

Através da análise dos dados descritos (IV, RMN ^{13}C -BB e DEPT 135°), juntamente com o espectro de massa (Fig. 80, pág. 154), o qual forneceu o pico do íon molecular $[\text{M}]^{\ddagger}$ em m/z 202 (8%), pode-se concluir que EBEO-2 tratava-se de um isômero de 2,2-dimetil-6-vinilcroman-4-ona (**52**), possuindo fórmula molecular $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (Tabela 60, pág. 295).

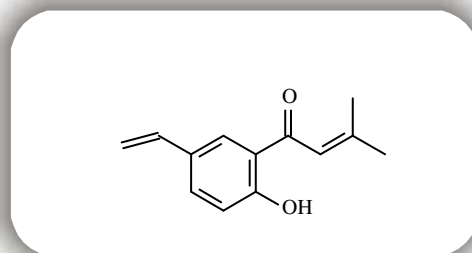
O espectro de RMN ^1H [500 MHz, CDCl_3] (Fig. 244, pág. 296) mostrou um sinal em δ_{H} 12,86 (s), característico de hidrogênio pertencente a uma hidroxila quelada. Sinais em δ_{H} 7,75 (d, $J = 10,9\text{ Hz}$), 7,58 (dd, $J = 8,6$ e $2,2\text{ Hz}$) e 6,97 (d, $J = 8,6\text{ Hz}$), referentes a átomos de hidrogênios pertencentes a anel aromático, cujos valores das constantes de acoplamento implicam em acoplamentos do tipo *orto* e *meta*. Na região de hidrogênios olefínicos o espectro mostrou semelhança com a substância **52**, onde os sinais em δ_{H} 6,68 (dd, $J = 17,5$ e $10,9\text{ Hz}$), 5,20 (d, $J = 10,9/\text{H-8a}$) e 5,66 (d, $J = 17,5/\text{H-8b}$) foram associados a um grupo vinila, além dos sinais em δ_{H} 2,23 e 2,08, característicos de dois grupos metilas.

Semelhante ao composto anteriormente descrito, a posição dos substituintes foi determinada pela análise do espectro de correlação heteronuclear ^1H - ^{13}C a mais de uma ligação – HMBC (Fig. 248, pág. 298).



Figura 242. Principais acoplamentos à longa distância (^1H , ^{13}C – HMBC) observados para EBEO-2 (**53**).

De acordo com os dados obtidos e com base na análise comparativa dos dados de RMN ^{13}C registrados na literatura (Bohlmann et al., 1981d), chegou-se à conclusão que **53** tratava-se do composto fenólico denominado de 2-senecioil-4-vinilfenol, que apesar de conhecido está também sendo registrado pela primeira vez no gênero *Eupatorium*.

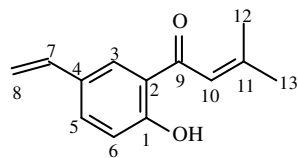


2-Senecioil-4-vinilfenol

Tabela 60. Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^{13}C e ^1H (CDCl_3), HMQC e HMBC de EBEO-2 (**53**).

C	HMQC		HMBC		Lit.*
	δ_{C}	δ_{H}	$^2J_{\text{CH}}$	$^3J_{\text{CH}}$	δ_{H}
1	163,2	-		H-3 H-5 H-6	-
2	120,5	-			-
3	128,2	7,75 (d, $J = 10,9$)			7,76 (d)
4	128,7	-	H-5 H-6 H-7 2H-8		-
5	133,1	7,58 (dd, $J = 8,6$ e $2,2$)	H-7	H-3	7,58 (dd)
6	118,9	6,97 (d, $J = 8,6$)			6,97 (d)
7	135,8	6,68 (dd, $J = 17,5$ e $10,9$)		H-3	6,68 (dd)
8	112,5	5,20 (d, $J = 10,9/\text{H-8a}$) 5,66 (d, $J = 17,5/\text{H-8b}$)			5,19 d 5,63 d
9	196,3	-			-
10	120,0	6,82 (s)	H-12 H-13		6,83 (qq)
11	158,6	-	H-12 H-13		-
12	28,5	2,23 (s)			2,07 (d)
13	21,7	2,08 (s)			2,22 (d)
HO		12,86			12,81

*Deslocamentos químicos da literatura (Bohlmann et al., 1981d). Constante de acoplamento (J) em Hz



EBEO-2

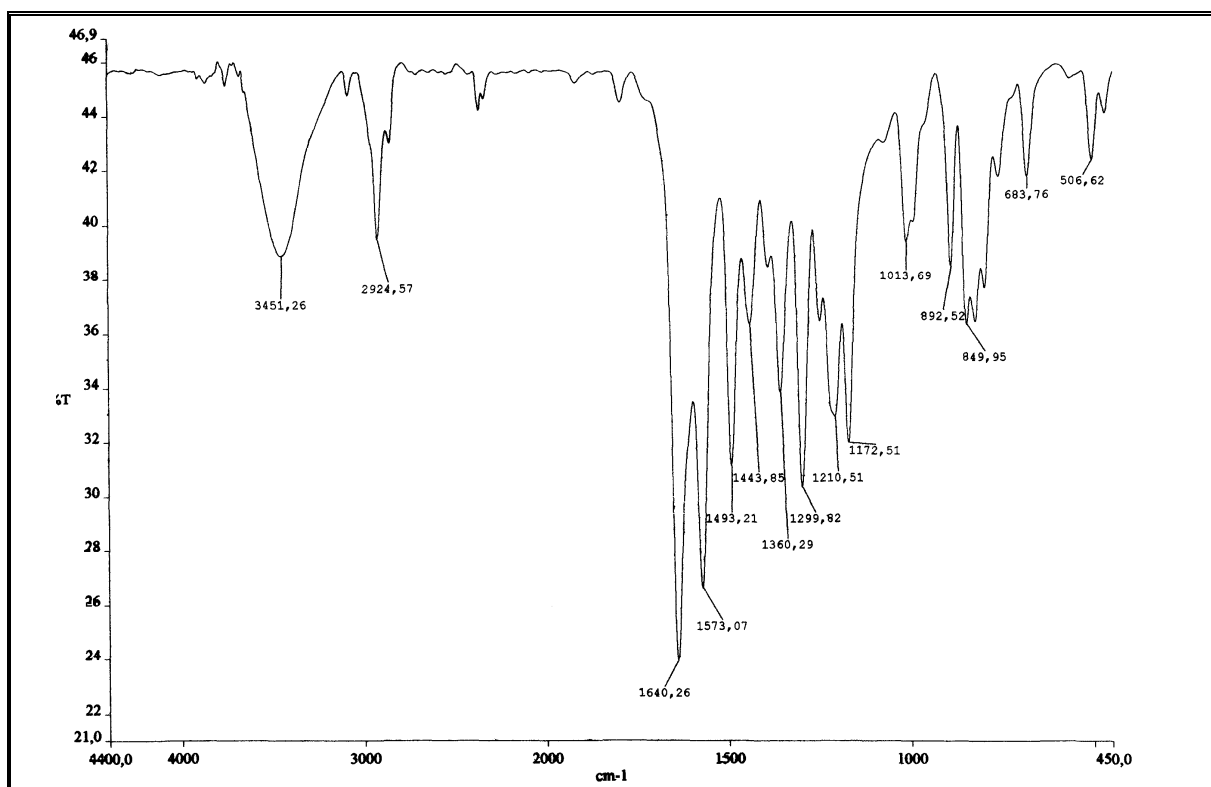


Figura 243. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBEO-2 (53).

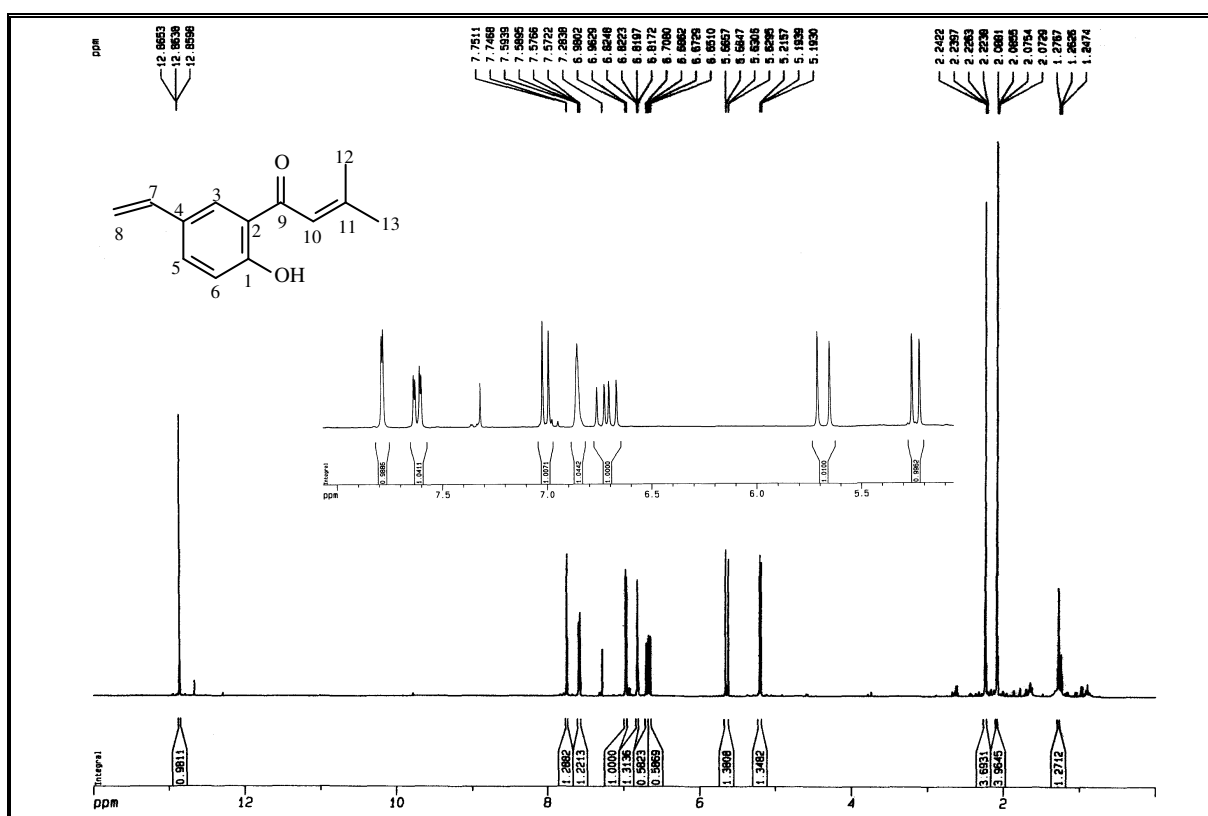


Figura 244. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de EBEO-2 (53).

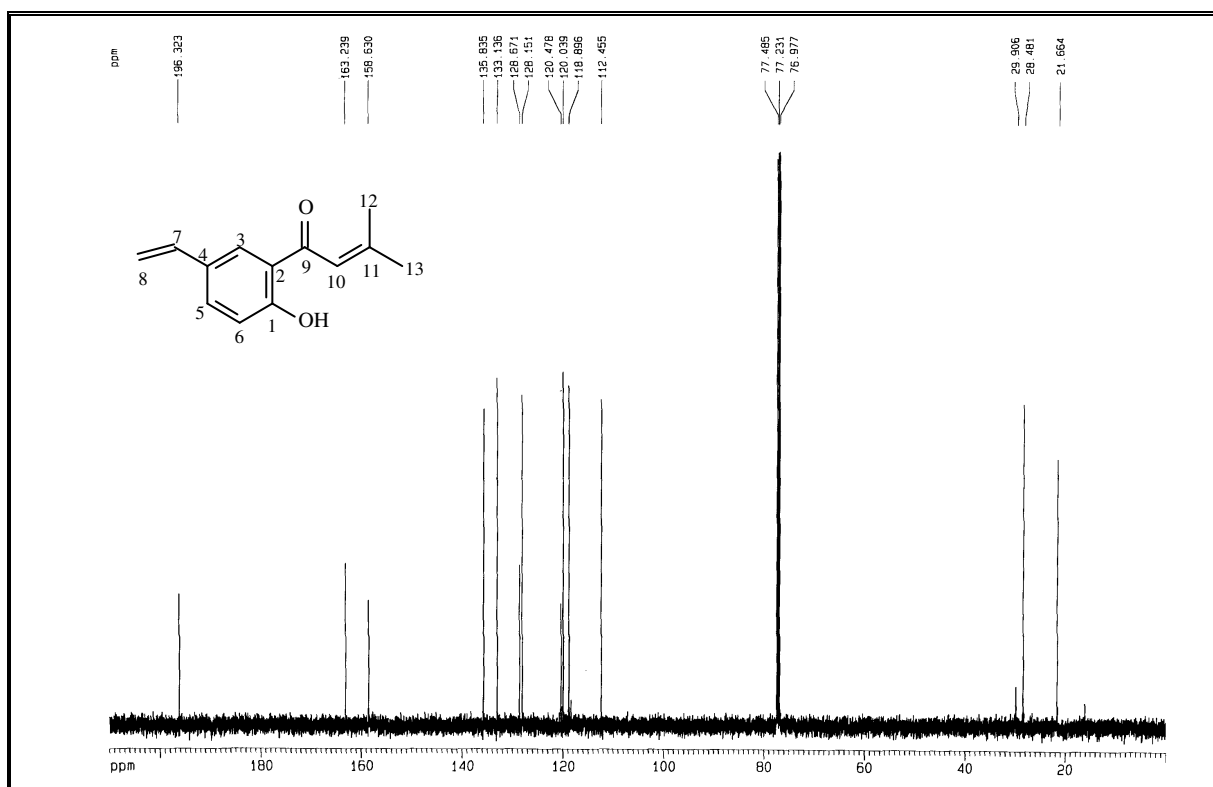


Figura 245. Espectro de RMN ^{13}C -BB (125 MHz, CDCl_3) de EBEO-2 (53).

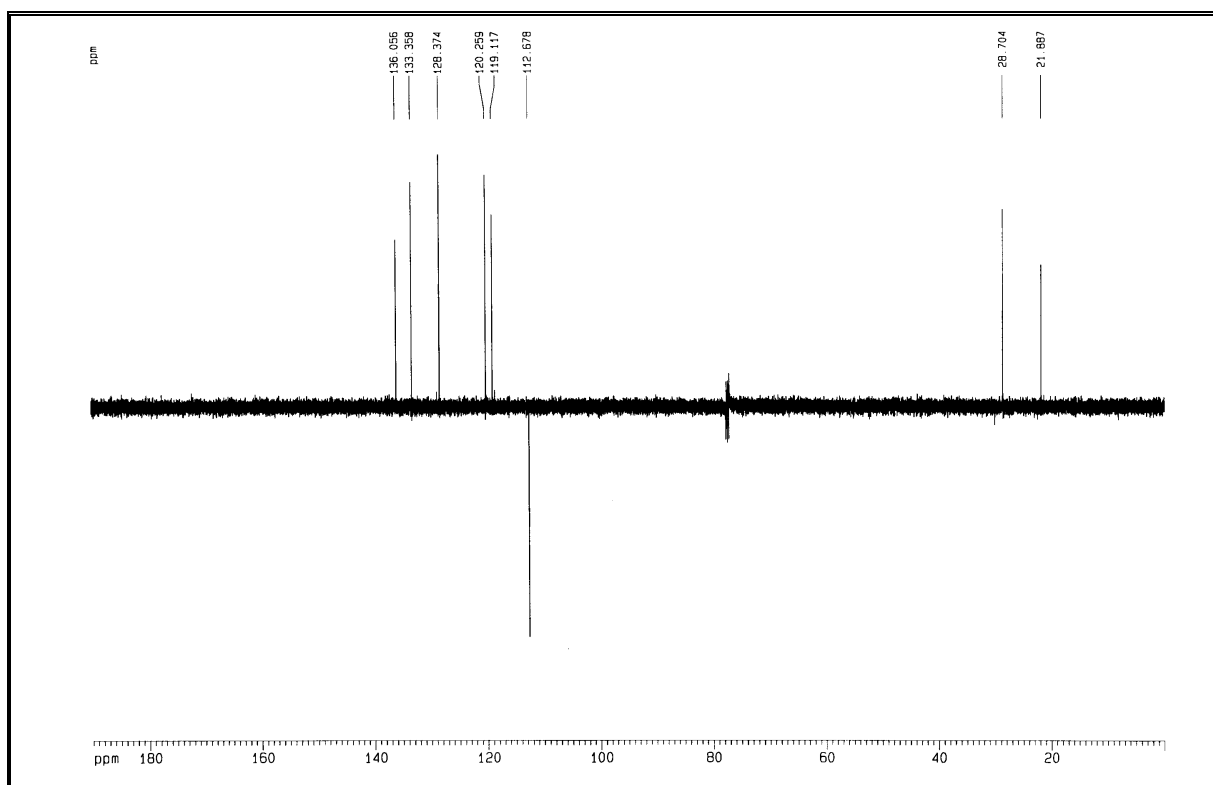


Figura 246. Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135 $^\circ$ (125 MHz, CDCl_3) de EBEO-2 (53).

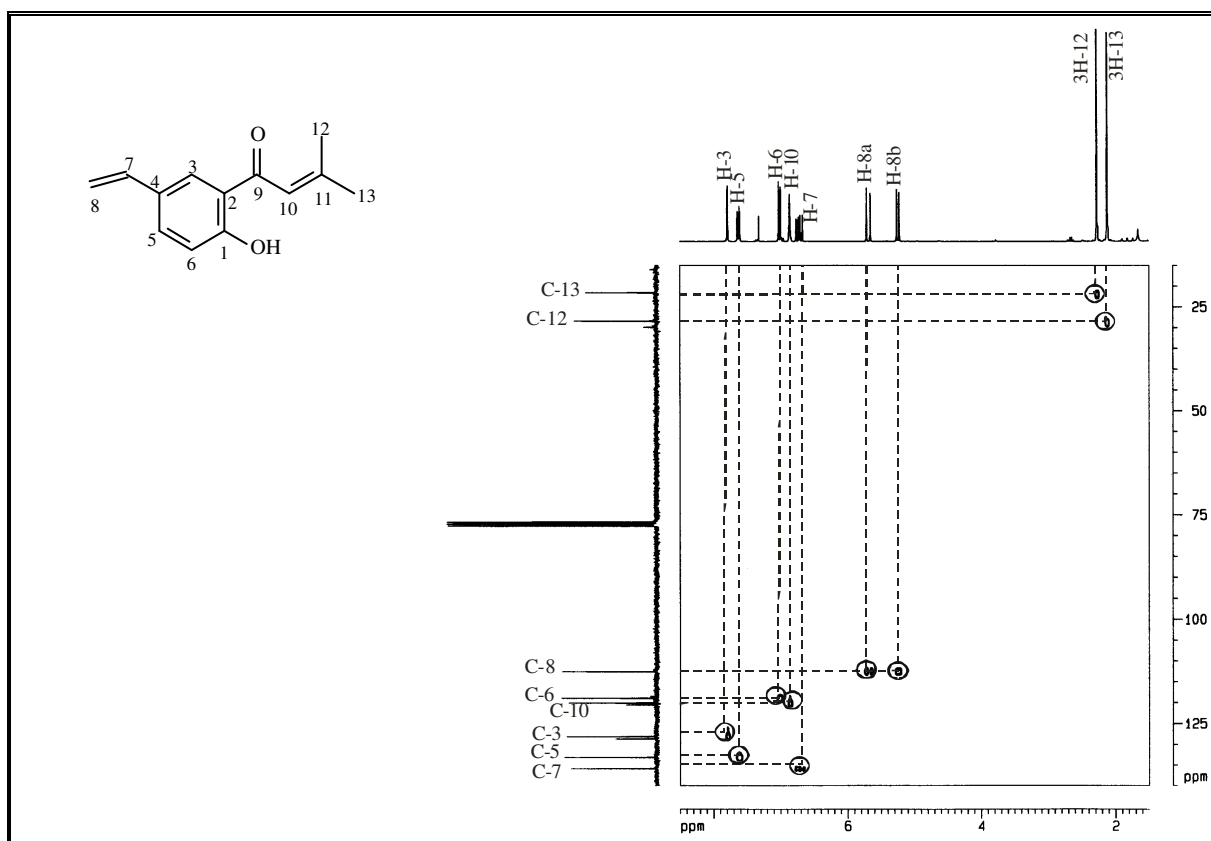


Figura 247. Espectro de RMN HMQC (500 e 125 MHz, CDCl_3) de EBEO-2 (**53**).

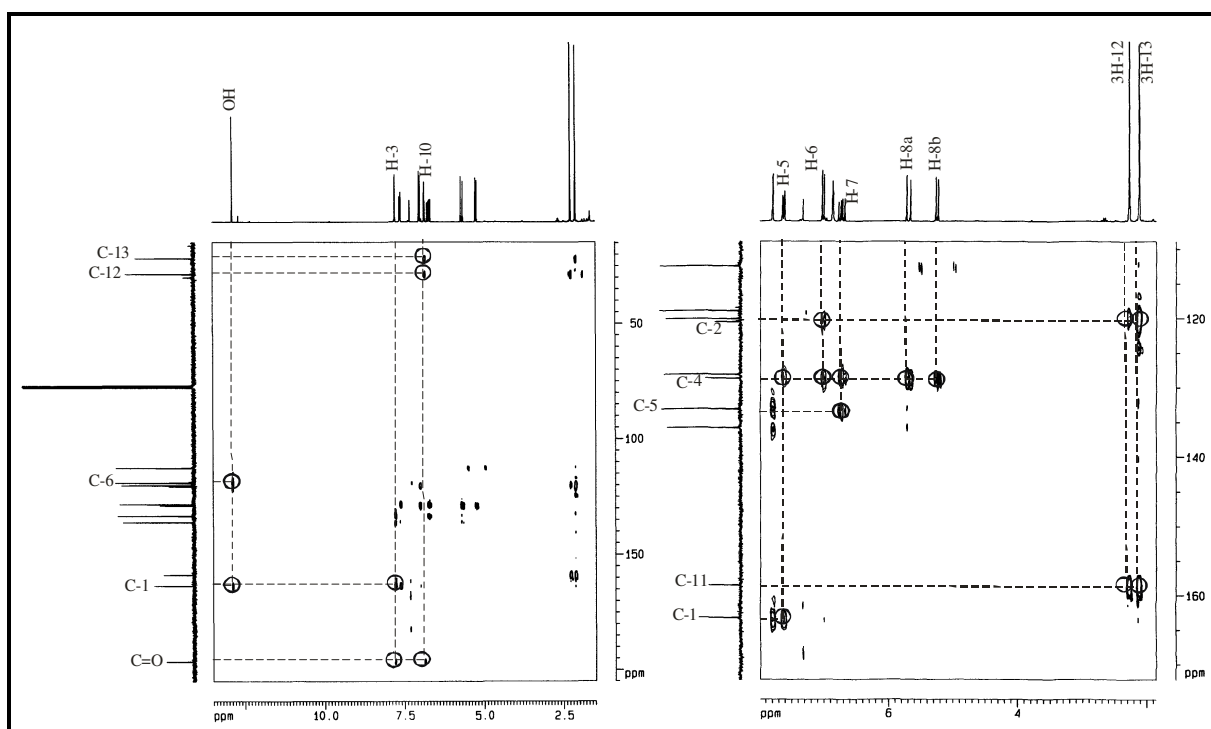


Figura 248. Espectro de RMN HMBC e expansão (500 e 125 MHz, CDCl_3) de EBEO-2 (**53**).

3.9 Elucidação estrutural dos tricotecenos

3.9.1 Determinação estrutural de BT-1 (**32** e **33**)

O óleo essencial das partes aéreas de *B. trinervis*, após análise em CG/EM mostrou ser constituído de vários componentes, entre estes, dois de teor bastante significativo em relação aos demais constituintes, os quais não puderam ser identificados através do tempo de retenção e índices Kovats no massa. Por esta razão uma alíquota do óleo essencial foi submetida à cromatografia gravitacional em gel de sílica (Item 4.4.1, pág. 328, Fluxograma 2, pág. 329) resultando em uma mistura isomérica de dois ésteres metílicos, codificada de BT-1 (**32** e **33**).

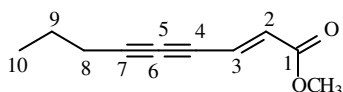
A interpretação dos espectros de RMN ^{13}C -BB [125 MHz, CDCl_3] (Fig. 250, pág. 301) e DEPT 135° (Fig. 251, pág. 302) mostrou que estes constituintes continham em sua estrutura, além dos sinais correspondentes as carbonilas (δ_{C} 166,1 e 164,9) e metoxilas (δ_{C} 52,0 e 51,7) que os caracterizaram como ésteres metílicos; sinais em δ_{C} 132,1 130,8, 124,7 e 122,9, relativos a carbonos de duplas, sinais em δ_{C} 90,2, 89,2, 86,7, 83,5, 71,4, 79,0, 65,3 e 65,0, referentes a carbonos de ligação tripla, dois sinais em δ_{C} 21,8 e 21,7, referentes a grupos metilênicos e um sinal em δ_{C} 13,6 que pela intensidade foi associado a dois grupos metilas.

Uma rápida revisão sobre os constituintes já registrados para o gênero *Baccharis* levou-nos a concluir que estes compostos tratavam-se dos ésteres (*Z*)-lachnofilum e (*E*)-lachnofilum (Bohlmann et al., 1973; Zeisberg e Bohlmann, 1974).

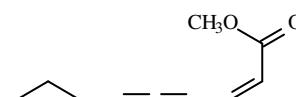
A confirmação da configuração das ligações duplas foi caracterizada através dos valores de *J* calculados para os hidrogênios ligados aos carbonos olefínicos. Por exemplo, os valores das constantes de acoplamento de 11,3 Hz revelaram que dois destes hidrogênios δ_{H} 6,20 (d) e 6,16 (d) estão posicionados do mesmo lado inferindo uma dupla ligação com configuração *Z*, enquanto que os outros dois hidrogênios sugerem um sistema de dupla ligação com configuração *E* δ_{H} 6,75 (d) e 6,29 (d). Desta forma os compostos **32** e **33** foram inequivocamente caracterizados como (*Z*)-dec-2-en-4,6-diinoato de metila e (*E*) dec-2-en-4,6-diinoato de metila, também conhecidos como ésteres (*Z*)-lachnofilum e (*E*)-lachnofilum. Estes compostos têm sido previamente isolados a partir de espécies do gênero *Baccharis*, inclusive das partes aéreas de *B. trinervis*, os quais constituem uma importante classe de compostos

presentes no óleo essencial de várias espécies de Asteráceas.

Vale ressaltar que o óleo essencial de *B. trinervis* revelou atividade antimicrobiana satisfatória frente a *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Salmonella cholerae-suis*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Candida albicans* (Albuquerque et al, 2004), conforme descrito na Tabela 16, pág. 105.



(*E*)-Dec-2-en-4,6-diinoato de metila



(*Z*)-Dec-2-en-4,6-diinoato de metila

Tabela 61. Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^{13}C e ^1H (CDCl_3) de BT-1 (**32** e **33**).

C	32		33		Lit.* δ_{C}
	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	
1	164,9	-	166,1	-	164,9
2	122,7	6,16 (d, $J = 11,3$)	124,7	6,29 (d, $J = 16,1$)	122,7
3	130,8	6,20 (d, $J = 11,3$)	132,1	6,75 (d, $J = 16,1$)	131,0
4	71,4	-	70,9	-	71,0
5	86,7	-	83,5	-	86,7
6	65,3	-	65,0	-	65,3
7	90,2	-	89,2	-	90,0
8	21,7	2,34 (t, $J = 7,1$) 2,34 (t, $J = 7,1$)	21,8	2,34 (t, $J = 7,1$) 2,34 (t, $J = 7,1$)	21,8
9	21,7	1,58 (m)	21,8	1,58 (m)	21,7
10	13,6	1,0 (t, $J = 7,4$)	13,6	1,00 (t, $J = 7,4$)	13,5
OCH ₃	51,7	3,76 (s)	52,0	3,75 (s)	51,8

*Deslocamentos químicos da literatura (Zeisberg e Bohlmann, 1974). Constante de acoplamento (J) em Hz

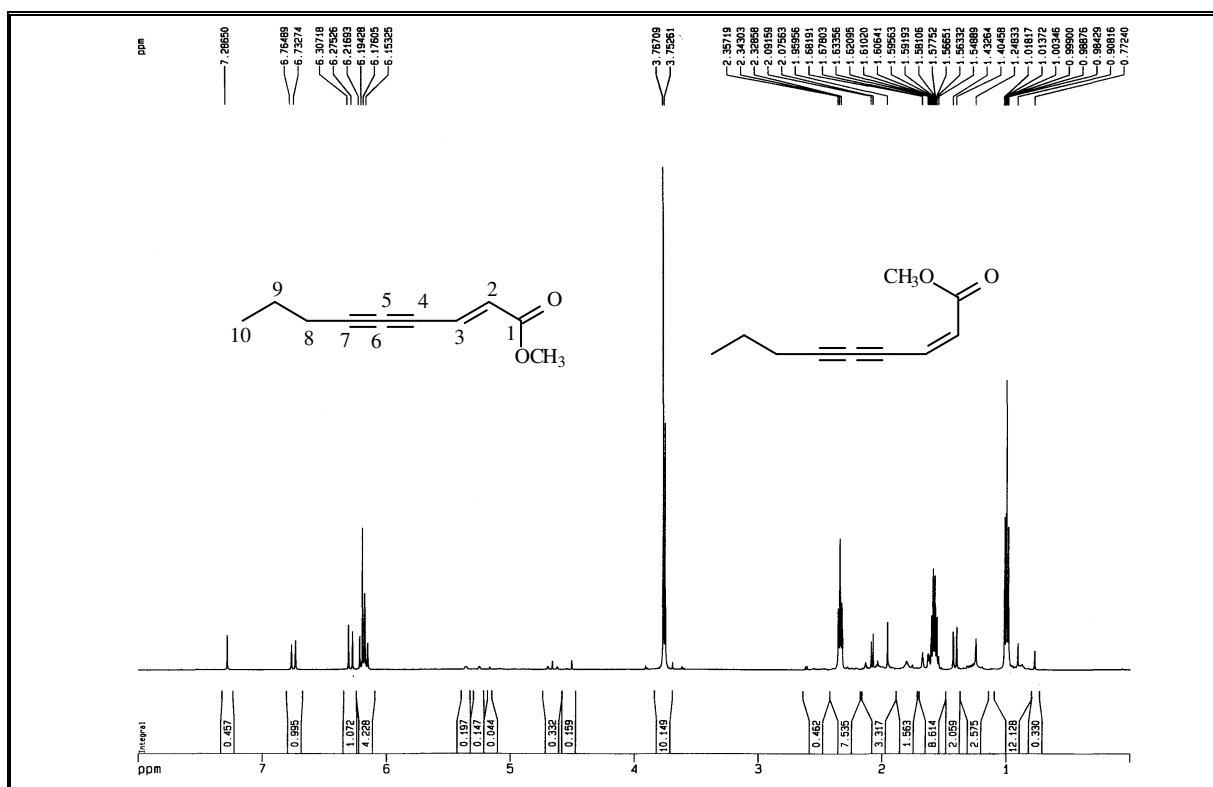


Figura 249. Espectro de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) de BT-1 (32 e 33).

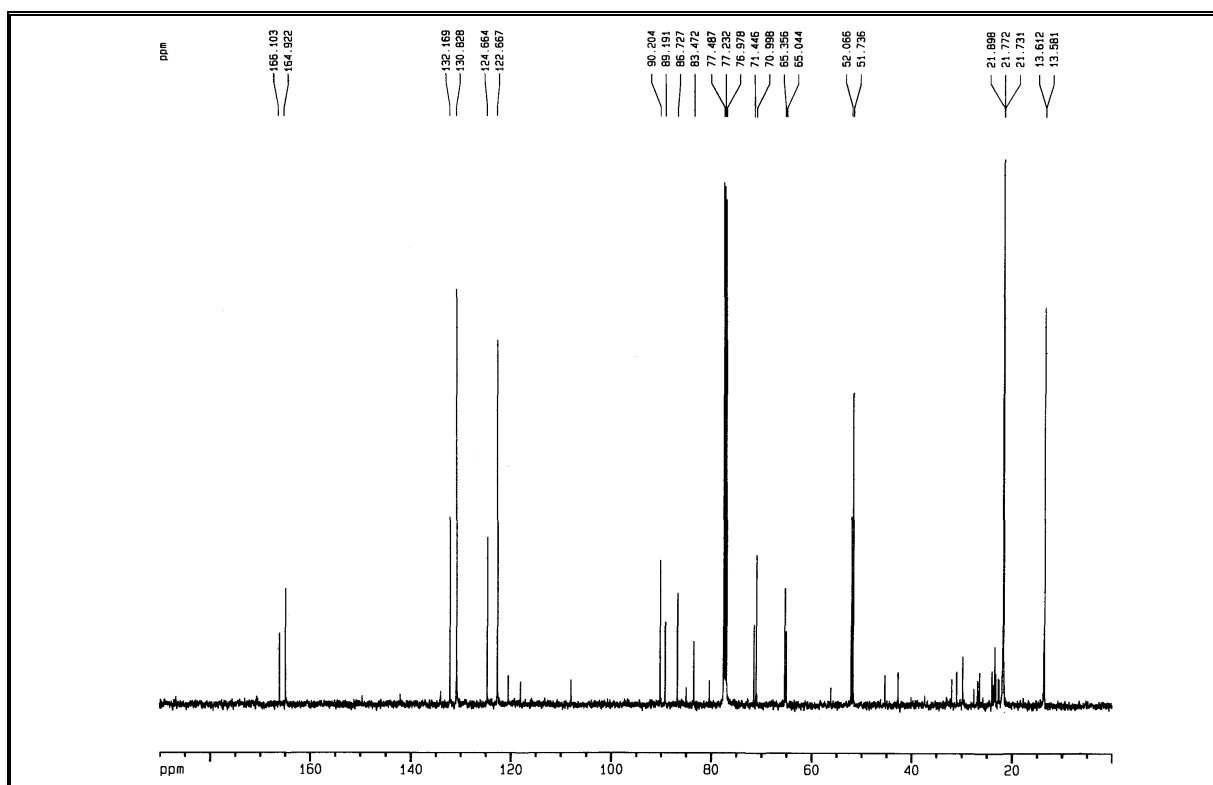


Figura 250. Espectro de RMN ¹³C-BB (125 MHz, CDCl₃) de BT-1 (32 e 33).

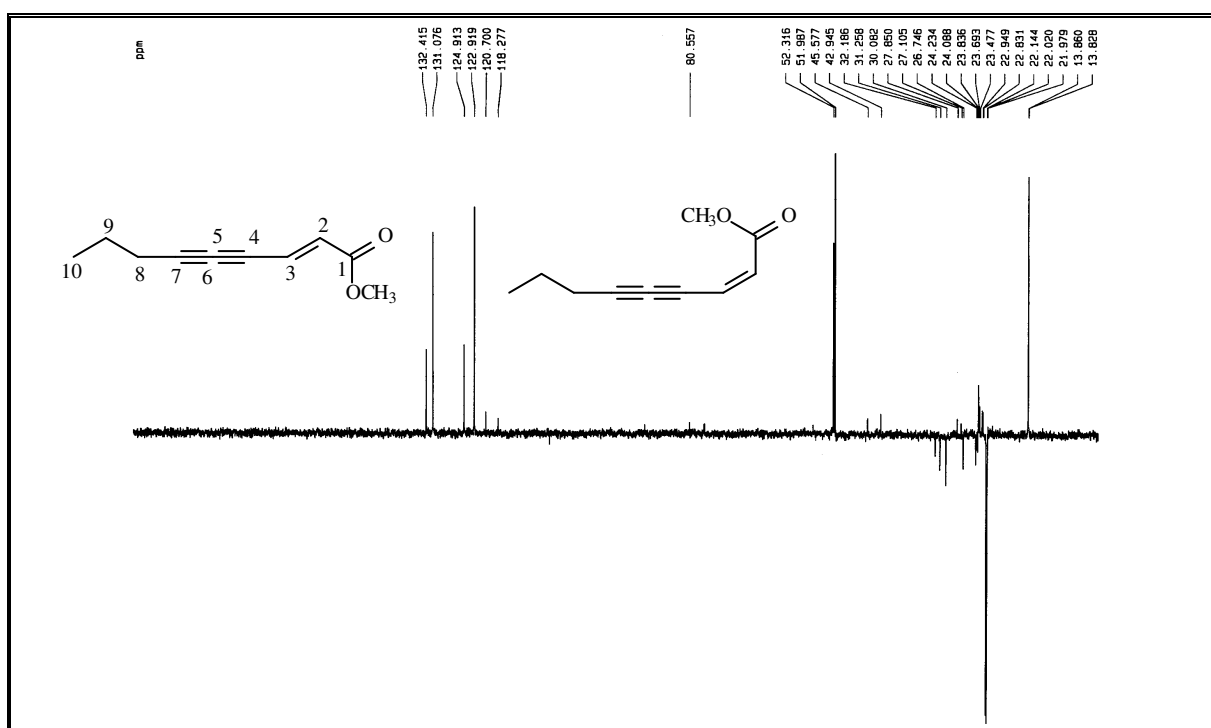


Figura 251. Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de BT-1 (**32** e **33**).

3.10 Elucidação estrutural dos esteróides

3.10.1 Determinação estrutural de EBE-6 (**660**)

A fração hexano/AcOEt 20%, resultante do fracionamento cromatográfico do extrato hexânico das flores de *E. betonicaeforme*, foi submetida a coluna cromatográfica (item 4.6.3.2 págs. 350 e 351, Fluxograma 9, pág. 356), da qual obteve-se um sólido branco amorfo, com ponto de fusão na faixa de 154,4-155,0 °C.

O espectro de absorção na região do infravermelho (Fig. 252, pág. 306) apresentou uma banda larga centrada em 3453 cm⁻¹ característica de deformação axial de grupo OH, uma absorção em 2936 cm⁻¹, referente à deformação axial de ligação C-H, uma banda em 1653 cm⁻¹ compatível com deformação axial de ligação C=C, além das absorções em 1252 a 1041 cm⁻¹ referentes à deformação axial de ligação C-O.

O espectro de RMN ¹³C-BB [125 MHz, CDCl₃] (Fig. 254, pág. 307) apresentou 29 linhas espectrais. Através da análise comparativa dos espectros BB e DEPT 135° (Fig. 255, pág. 307) foi possível determinar para EBE-6 a presença de onze carbonos metínicos, três deles localizados em região de carbono com hibridação sp²; nove carbonos metilênicos não funcionalizados, e seis carbonos metílicos. A subtração dos sinais observados nos espectros acima citados possibilitou identificar a presença de três carbonos não-hidrogenados (Tabela 62, pág. 304), um dos quais, com hibridação sp². O sinal em δ_C 71,3 (CH) caracterizou um carbono oxigenado e os sinais em δ_C 139,8 (C), 117,7 (CH), 138,4 (CH) e 129,7 (CH) sugeriram a presença de duas ligações duplas, uma trissubstituída e outra dissubstituída. Esses dados são compatíveis com a fórmula molecular C₂₉H₄₈O, conforme o espectro de massa (Fig. 257, pág. 308) o qual revelou o pico correspondente ao íon molecular [M]⁺ em m/z 412 daltons. Conclui-se, portanto, que a molécula possui 6 lacunas de insaturação, duas das quais associadas à duas ligações duplas, conseqüentemente as demais foram atribuídas a existência de um sistema de anel tetracíclico na molécula. Os dados acima mostrados são compatíveis com uma molécula de esqueleto esteroidal.

O espectro de RMN ¹H [500 MHz, CDCl₃] (Fig. 253, pág. 306) apresentou sinais em δ_H 5,18 (dd, J = 15,1 e 8,4 Hz) e 5,04 (dd, J = 15,1 e 8,5 Hz), compatíveis com hidrogênios olefínicos. De acordo com a integração o sinal em δ_H 5,18 corresponde a dois hidrogênios,

confirmados através do espectro HMQC (Fig. 256, pág. 308), o qual revelou correlação os sinais de carbono em δ_C 117,7 (C-7) e 138,4 (C-22), enquanto a absorção em δ_H 5,04 correlacionou-se com o sinal de carbono em δ_C 129,7 (C-23).

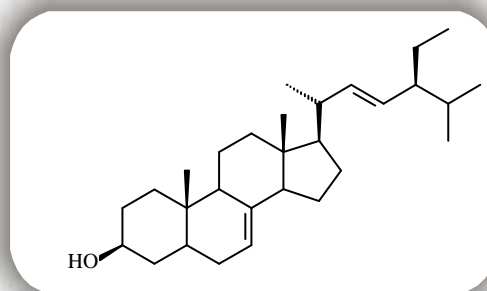
Tabela 62. Padrão de hidrogenação determinado através da análise comparativa entre os espectros de RMN ^{13}C -BB e DEPT 135° de EBE-6.

C	CH	CH ₂	CH ₃	Fórmula molecular
139,8	138,4	39,7	21,8	
43,5	129,7	38,3	21,6	
34,5	117,7	37,4	19,3	
	71,3 (C-O) ^a	31,7	13,3	
	56,2	29,9	12,5	
	55,4	28,8	12,3	
	51,5	25,7		
	49,7	23,3		
	41,0	21,8		
	40,5			
	32,1			
3C	11CH	9CH₂	6CH₃	C₂₉H₄₈O

^aOxigênio pertencente a um grupo hidroxila

Baseado nos valores das constantes de acoplamento, os hidrogênios olefínicos δ_H 5,20 (H-22) e 5,04 (H-23) encontram-se em configuração *trans*. O espectro mostra ainda sinais correspondentes a seis grupamentos metílicos, dois deles apresentando-se como singlete em δ_H 0,56 (H-18); 0,81 (H-19/H-27), e três como dubletos δ_H 1,03 ($J = 6,6$ Hz, H-26); 0,86 ($J = 6,4$ Hz, H-21) e 0,83 ($J = 7,4$ Hz, H-29), além do sinal em δ_H 3,60 (m) associado ao hidrogênio pertencente ao carbono carbinólico.

De acordo com os dados obtidos e com base na análise comparativa dos deslocamentos químicos de RMN ^{13}C registrados na literatura (Chaves et al., 2002; Itoh et al., 1981), chegou-se à conclusão de que EBE-6 trata-se do esteróide estigmast-7,22-dien-3- β -ol, denominado usualmente de espinasterol.

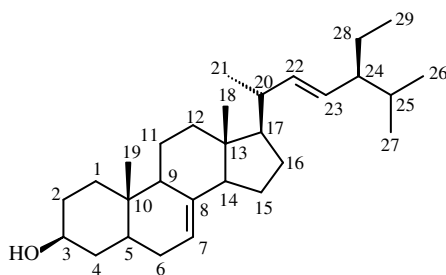


Estigmast-7,22-dien-3- β -ol (Espinasterol)

Tabela 63. Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^{13}C (CDCl_3) de EBE-6 (**660**).

C	EBE-6	*Lit	**Lit
	δ_{C}	δ_{C}	δ_{C}
1	37,4	38,1	36,8
2	29,9	29,8	27,5
3	71,3	71,5	73,5
4	38,3	38,1	33,8
5	40,5	40,4	40,1
6	31,7	31,6	29,5
7	117,7	117,9	117,3
8	139,8	139,7	139,5
9	49,7	49,4	49,3
10	34,5	34,4	34,2
11	21,8	21,7	21,5
12	39,7	39,6	39,4
13	43,5	43,7	43,3
14	55,4	56,1	55,1
15	23,2	23,2	23,0
16	28,8	28,6	28,5
17	56,2	56,3	55,9
18	12,5	12,5	12,1
19	13,3	13,4	13,0
20	41,1	40,7	40,8
21	21,6	21,8	21,1
22	138,4	138,3	138,1
23	129,7	129,6	129,4
24	51,5	51,7	51,2
25	32,1	32,0	31,9
26	21,3	21,6	21,5
27	19,3	19,2	19,0
28	25,7	25,5	25,4
29	12,3	12,5	12,3
<u>CH₃CO</u>	-	-	170,7
<u>CH₃CO</u>	-	-	21,5

Deslocamentos químicos da literatura (*Chaves et al., 2002; **Itoh et al., 1981)



EBE-6

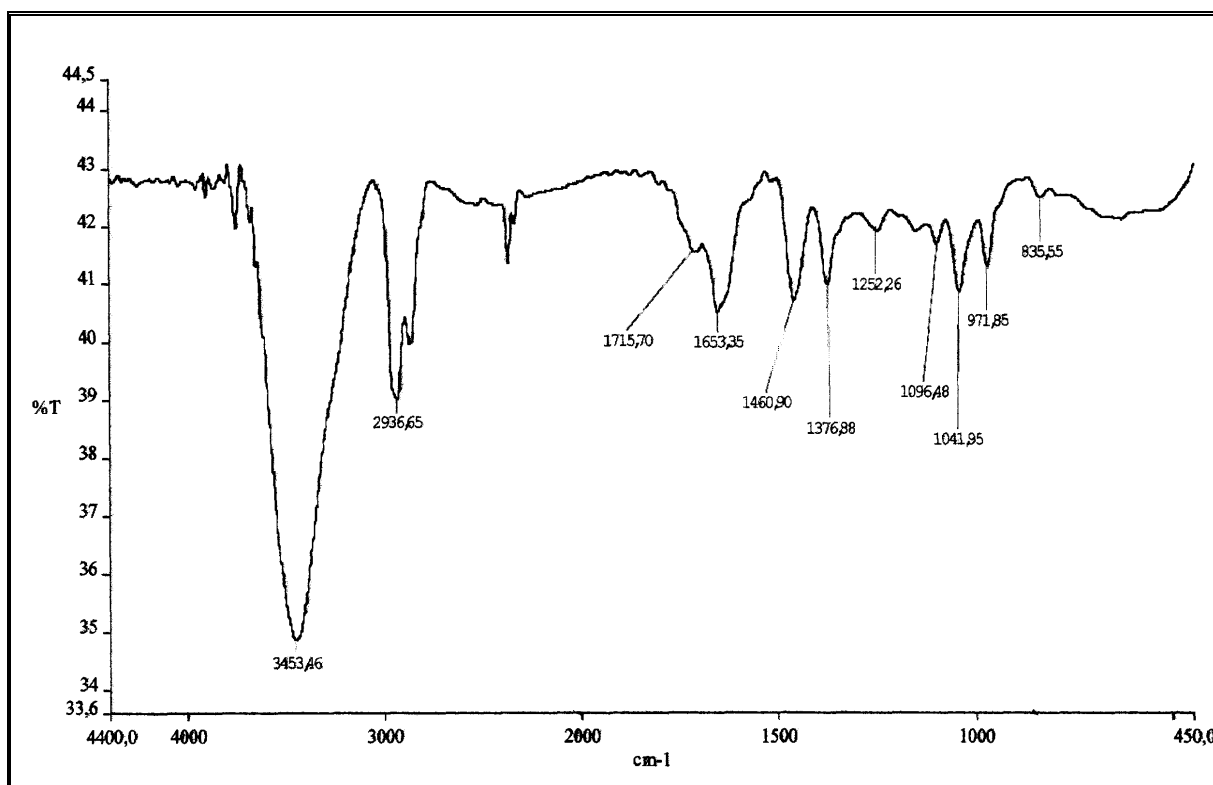


Figura 252. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBE-6 (**660**).

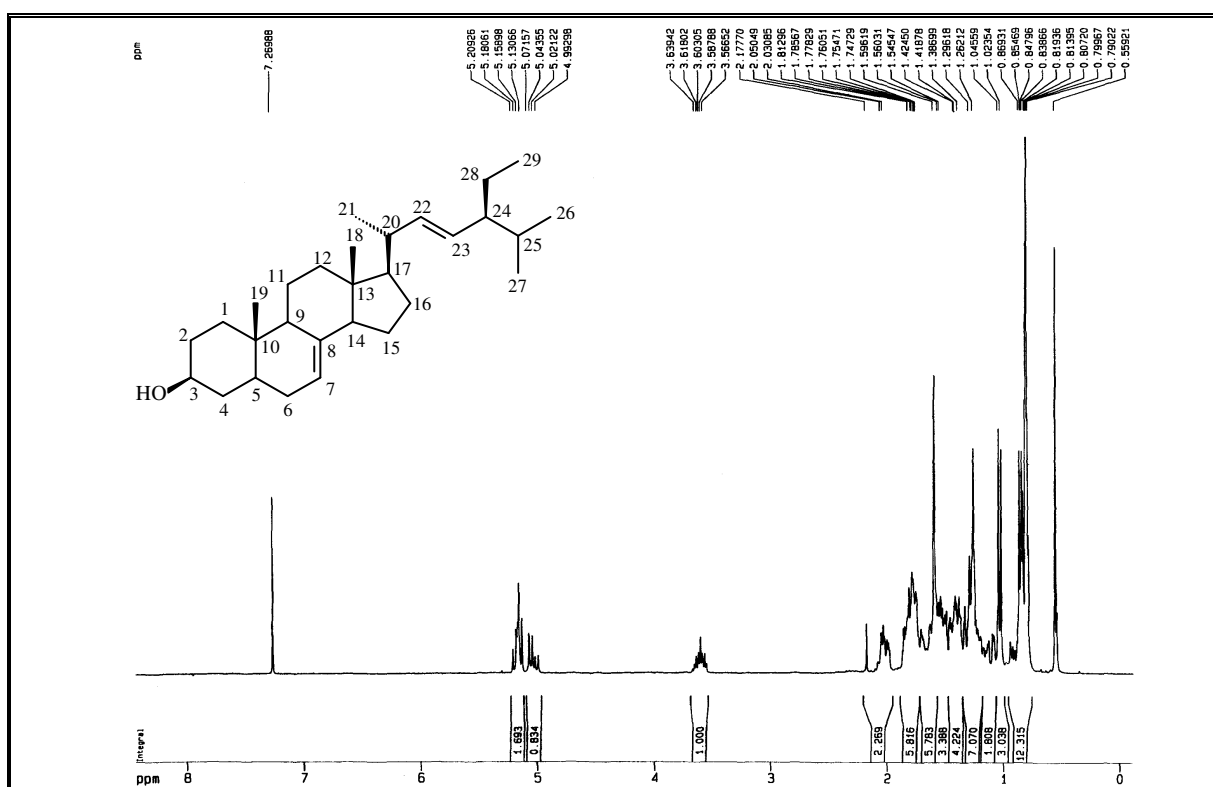


Figura 253. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) de EBE-6 (**660**).

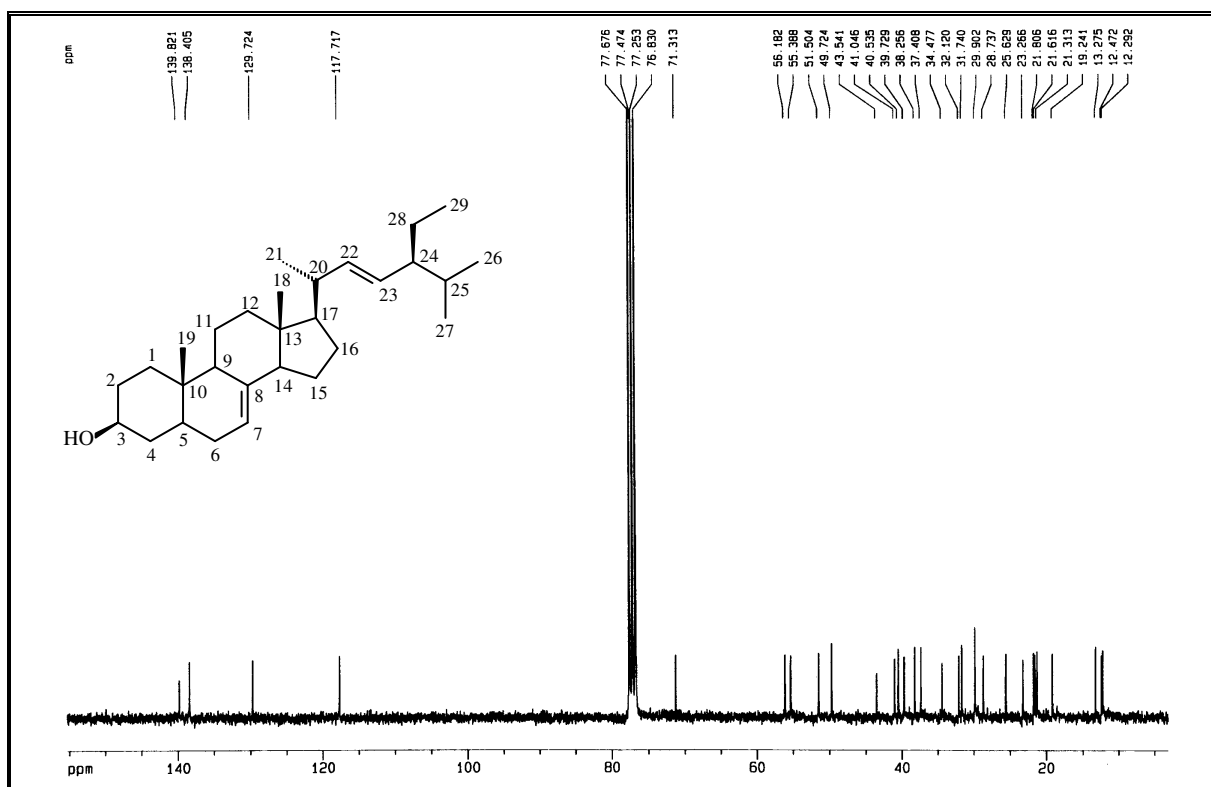


Figura 254. Espectro de RMN ^{13}C -BB (75 MHz, CDCl_3) de EBE-6 (660).

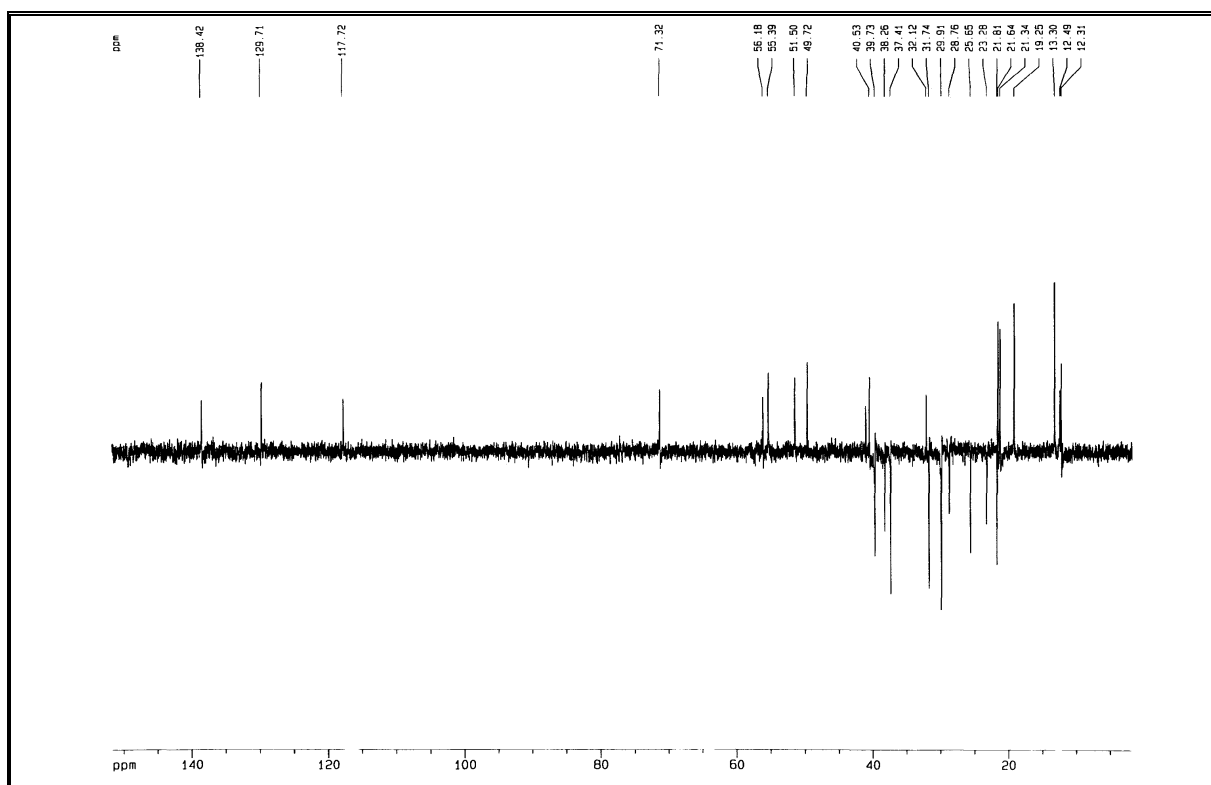


Figura 255. Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (75 MHz, CDCl_3) de EBE-6 (660).

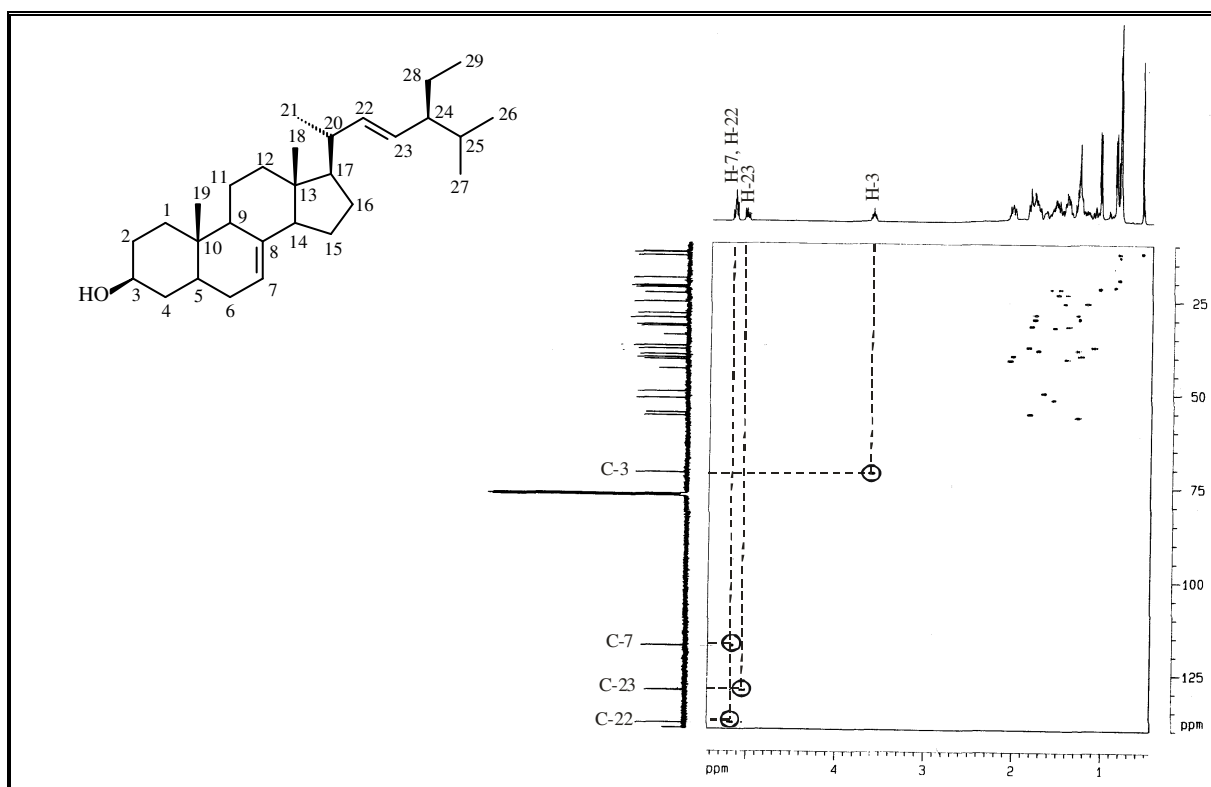


Figura 256. Espectro de RMN HMQC (300 e 75 MHz, CDCl_3) de EBE-6 (660).

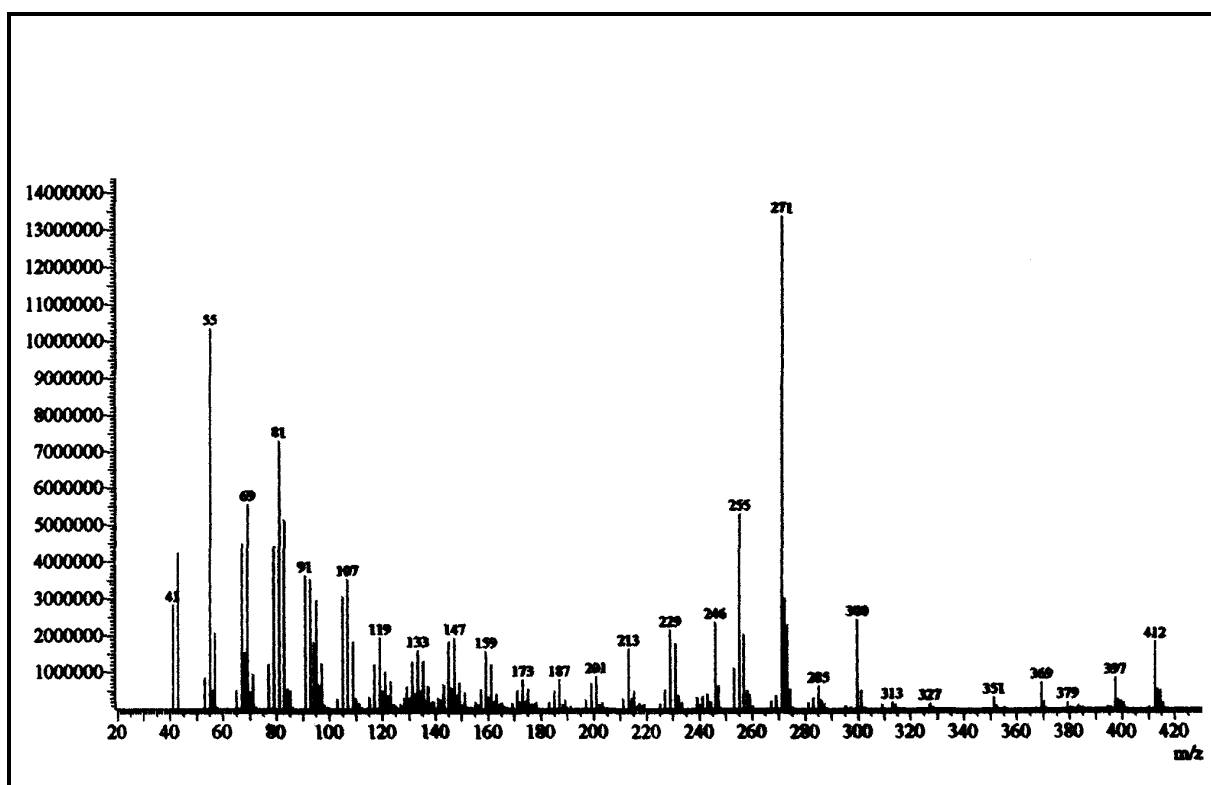


Figura 257. Espectro de massa de EBE-6 (660).

3.10.2 Determinação estrutural de EBA-3 (617 e 618)

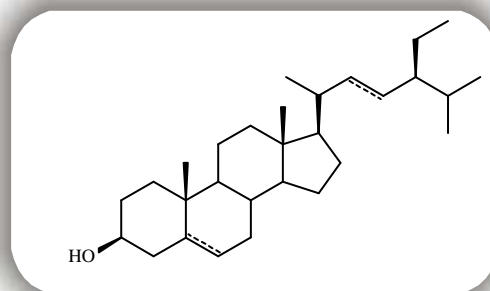
EBA-3 foi isolado da fração CH_2Cl_2 , obtida da coluna filtrante do extrato hexânico, da parte aérea de *E. ballotaefolium* (item 4.5.2.4, pág. 335, Fluxograma 5, pág. 338) sob a forma de cristais aciculares.

O espectro de absorção na região do infravermelho (Fig. 258, pág. 311) apresentou uma banda em 3433 cm^{-1} compatível com deformação axial de ligação O-H; absorções em 2942 e 2862 cm^{-1} característica de deformação axial de ligação $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$, uma banda em 1649 cm^{-1} que pode ser associada a vibrações de deformação axial $\text{C}=\text{C}$ de alcenos, além das bandas em 1241 a 1055 cm^{-1} , associadas às vibrações de deformação axial de ligação C-O.

A análise do espectro de RMN ^1H e ^{13}C revelou que EBA-3 tratava-se de uma mistura binária esteroidal. O espectro de RMN ^{13}C -BB [125 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$] (Fig. 260, pág. 312) apresentou vinte e nove linhas espectrais majoritárias. Quatro destes sinais encontram-se na região de dupla ligação. De acordo com o espectro DEPT 135° (Fig. 261, pág. 312), os sinais em δ_{C} 140,9 (C) e 121,9 (CH) caracterizam uma dupla ligação trissubstituída, enquanto que os sinais em δ_{C} 138,5 (CH) e 129,5 (CH), foram associados a uma dupla ligação dissustituída. O sinal em 72,0 indicou a presença de um carbono carbinólico na molécula.

O espectro de RMN ^1H [500 MHz, CDCl_3] (Fig. 259, pág. 311) mostrou pela integração a presença de três hidrogênios na região de olefinas δ_{H} 5,35 (d, $J = 8,4\text{ Hz}$), δ_{H} 5,15 (dd, $J = 8,4\text{ Hz}$) e δ_{H} 5,01 (dd, $J = 8,4\text{ Hz}$), um hidrogênio em δ_{H} 3,52 (m) pertencente ao carbono carbinólico e um número significativo de sinais característicos de hidrogênios ligados a carbonos hibridizados sp^3 , revelando a natureza esteroidal do composto isolado.

Esses dados, aliados à análise do espectro de RMN ^{13}C da mistura e comparação com dados da literatura, (Almeida, 2003) permitiram identificar as estruturas dos esteróides β -sitosterol e estigmasterol para EBA-3.

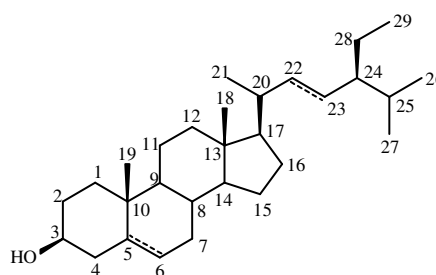


Sitosterol, \square^5
Estigmasterol, $\square^{5,22}$

Tabela 64. Deslocamentos químicos (δ) de RMN ^{13}C (CDCl_3) de EBA-3 (**617** e **618**).

C	EBA-3 (617)	Sitosterol *Lit	EBA-3 (618)	Estigmasterol *Lit
	δ_{C}	δ_{C}	δ_{C}	δ_{C}
1	37,5	37,2	37,5	37,4
2	29,1	31,6	29,1	31,7
3	72,0	71,8	72,0	74,1
4	42,5	42,3	42,5	38,3
5	140,9	140,7	140,9	139,8
6	121,9	121,7	121,9	122,8
7	31,9	31,9	31,9	32,0
8	32,1	31,9	32,1	32,0
9	50,4	50,1	50,4	50,3
10	36,7	36,5	36,7	36,7
11	21,3	21,1	21,3	21,1
12	39,9	39,8	39,9	39,8
13	42,5	42,3	42,5	42,3
14	57,1	56,7	57,1	56,9
15	24,6	24,3	24,6	24,5
16	29,1	28,2	29,1	28,9
17	56,2	56,0	56,2	56,1
18	12,0	11,8	12,3	12,1
19	19,6	19,4	19,6	19,3
20	36,7	36,1	40,7	40,6
21	19,3	19,0	19,3	21,1
22	32,1	33,9	138,5	138,5
23	25,6	26,1	129,5	129,5
24	46,1	45,8	51,5	51,4
25	29,1	29,1	29,1	32,0
26	19,2	18,7	19,2	19,0
27	21,3	19,8	21,4	21,1
28	23,3	22,0	25,6	25,5
29	12,2	11,9	12,4	12,2
CH_3CO_2	--	-	-	21,3
CH_3CO_2	-	-	-	170,5

*Deslocamentos químicos da literatura (Almeida, 2003)



EBA-3

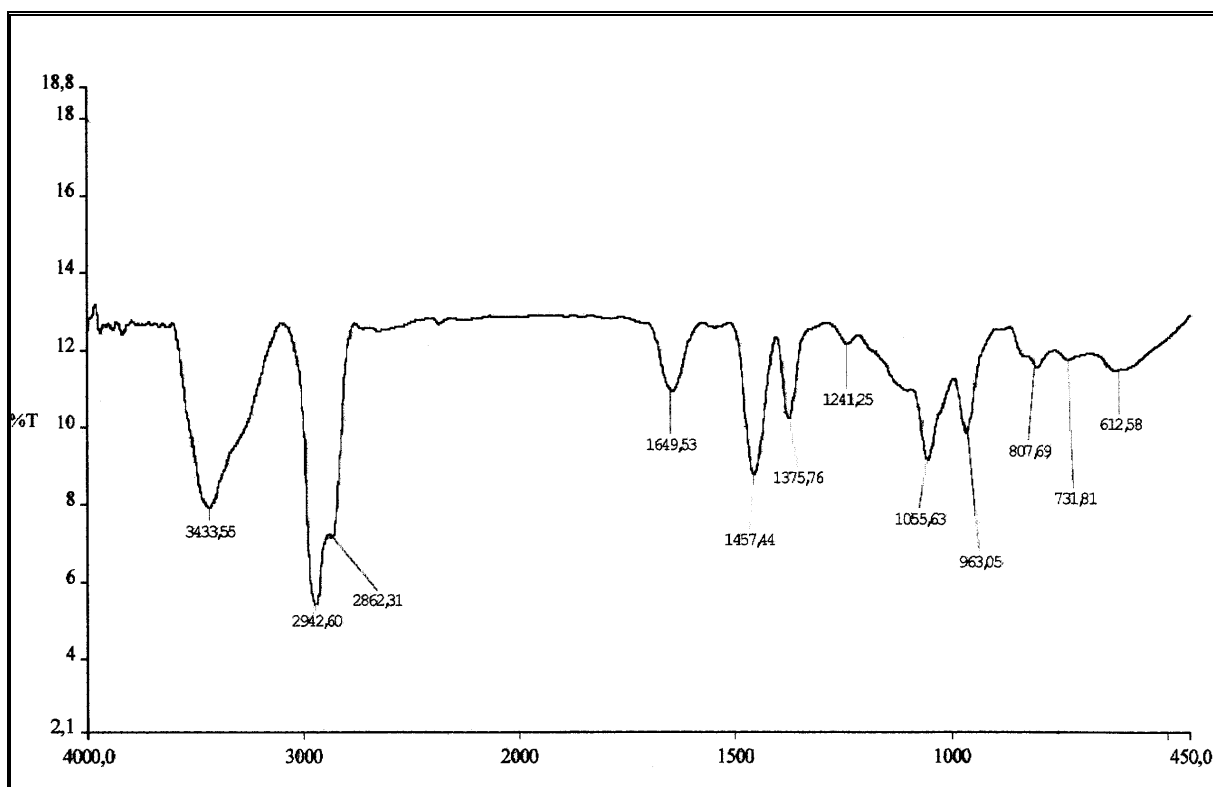


Figura 258. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBA-3 (617 e 618).

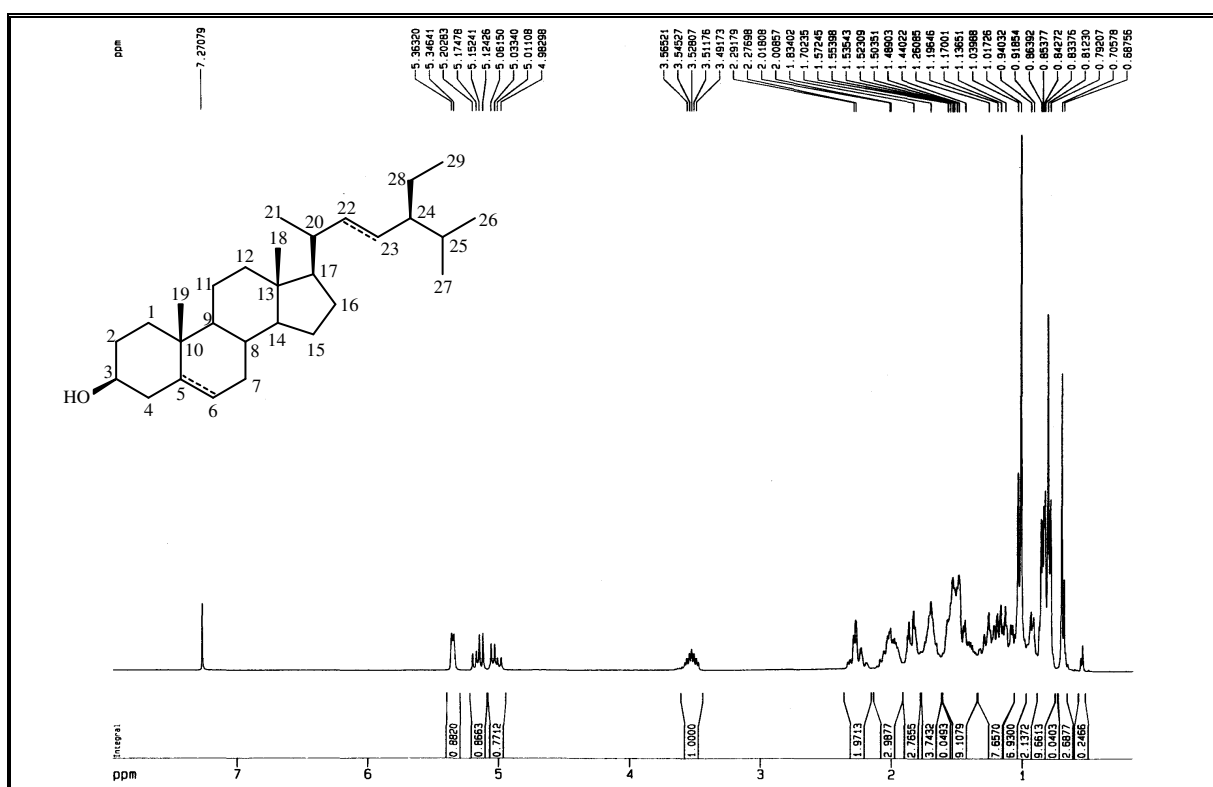


Figura 259. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) de EBA-3 (617 e 618).

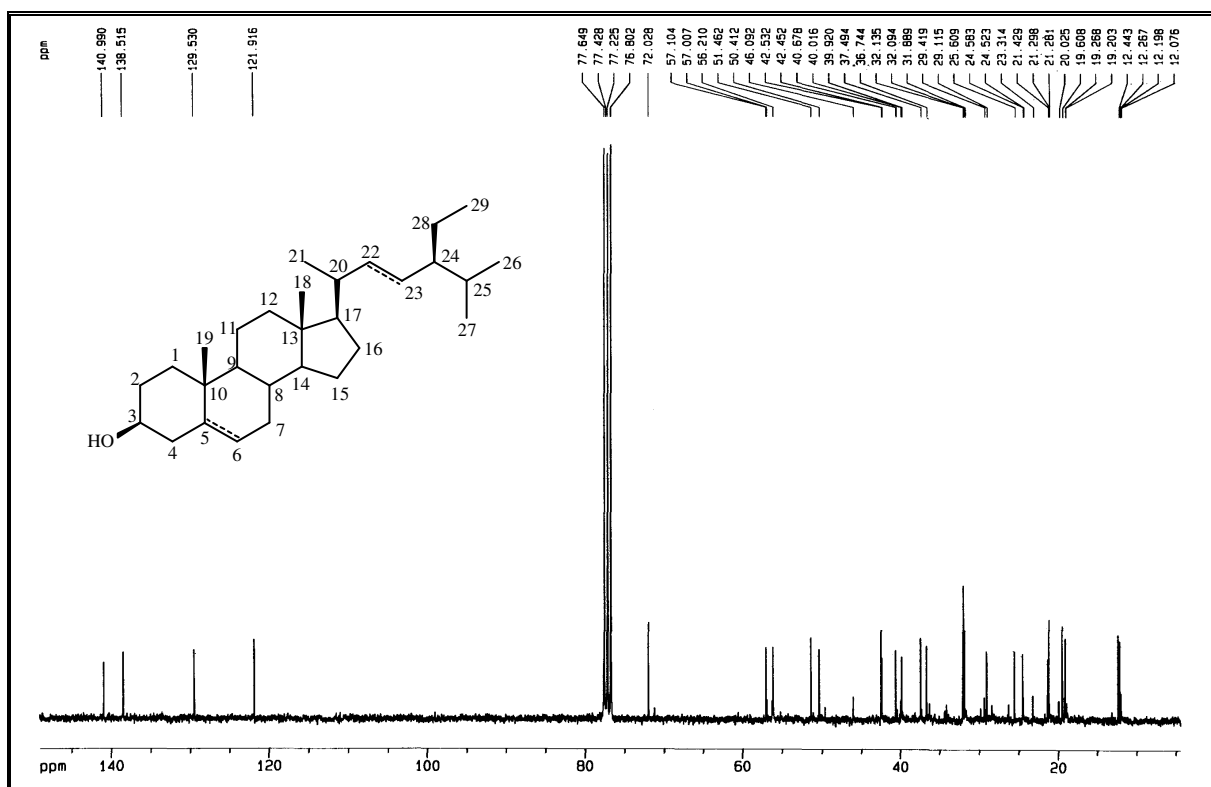


Figura 260. Espectro de RMN ^{13}C -BB (75 MHz, CDCl_3) de EBA-3 (617 e 618).

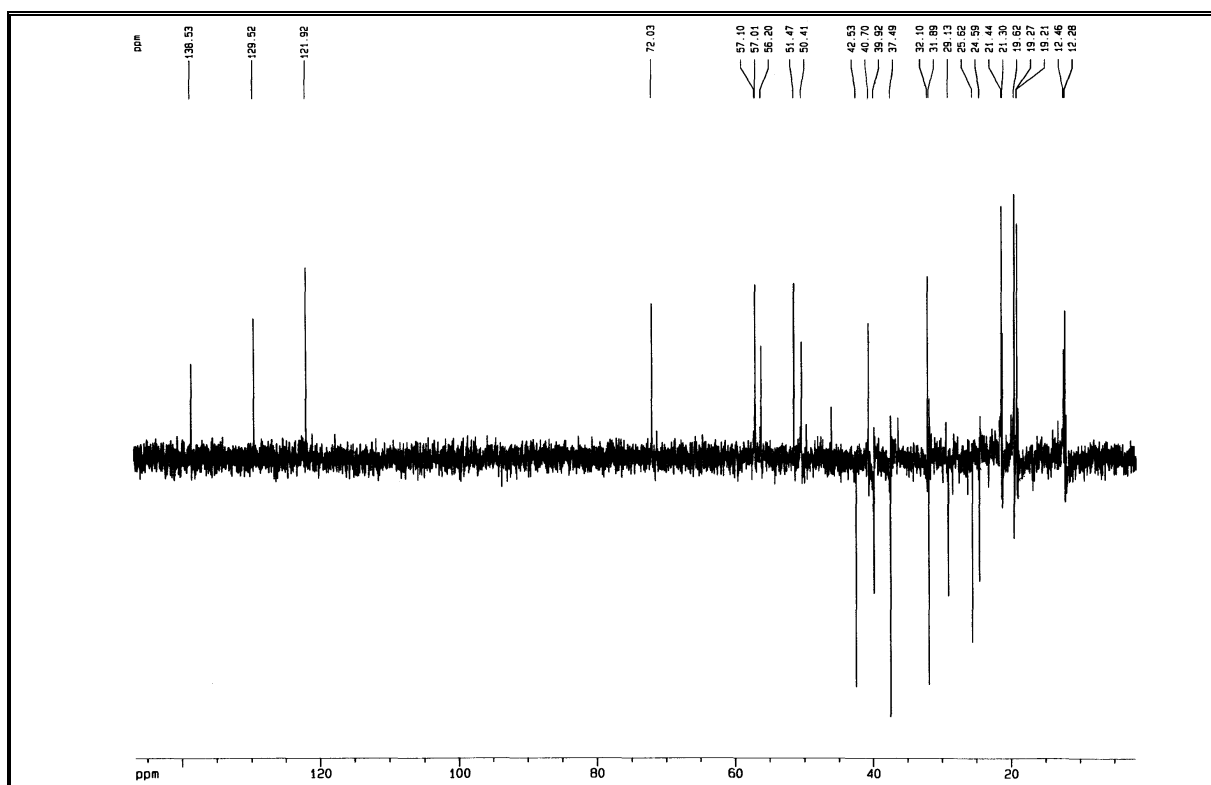


Figura 261. Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (75 MHz, CDCl_3) de EBA-3 (617 e 618).

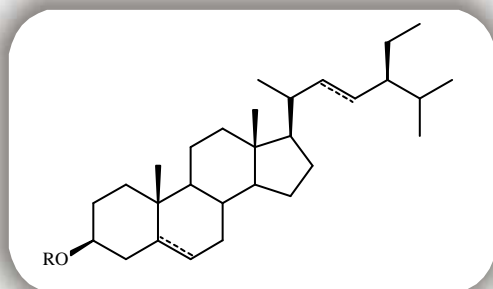
3.10.3 Determinação estrutural de EBA-5 (619 e 661)

A substância codificada de EBA-5 foi isolada da fração CHCl_3 do extrato EtOH da parte aérea de *E. ballotaefolium*, sob a forma de um sólido branco e amorfo (item 4.5.3.1, pág. 336, Fluxograma 5, pág. 338).

O espectro de absorção na região do infravermelho (Fig. 262, pág. 314) apresentou uma banda larga centrada em 3434 cm^{-1} , compatível com a presença de grupo hidroxila, bandas em 2930 cm^{-1} características de deformação axial de ligação C-H, além das absorções em 1025 cm^{-1} atribuída à deformação axial de ligação C-O.

Este constituinte químico, após análise por CCD, utilizando uma amostra padrão da mistura dos esteróides sitosterol e estigmasterol glicosilados, mostrou-se semelhante, apresentado o mesmo Rf.

A análise do espectro de RMN ^1H [500 MHz, CDCl_3] (Fig. 263, pág. 314), juntamente com o espectro de infravermelho confirmaram a identidade de EBA-5, mostrando que esta substância tratava-se da mistura dos glicosídeos acima referidos.



R = O-glicosil
Sitosterol, \square^5
Estigmasterol, $\square^{5,22}$

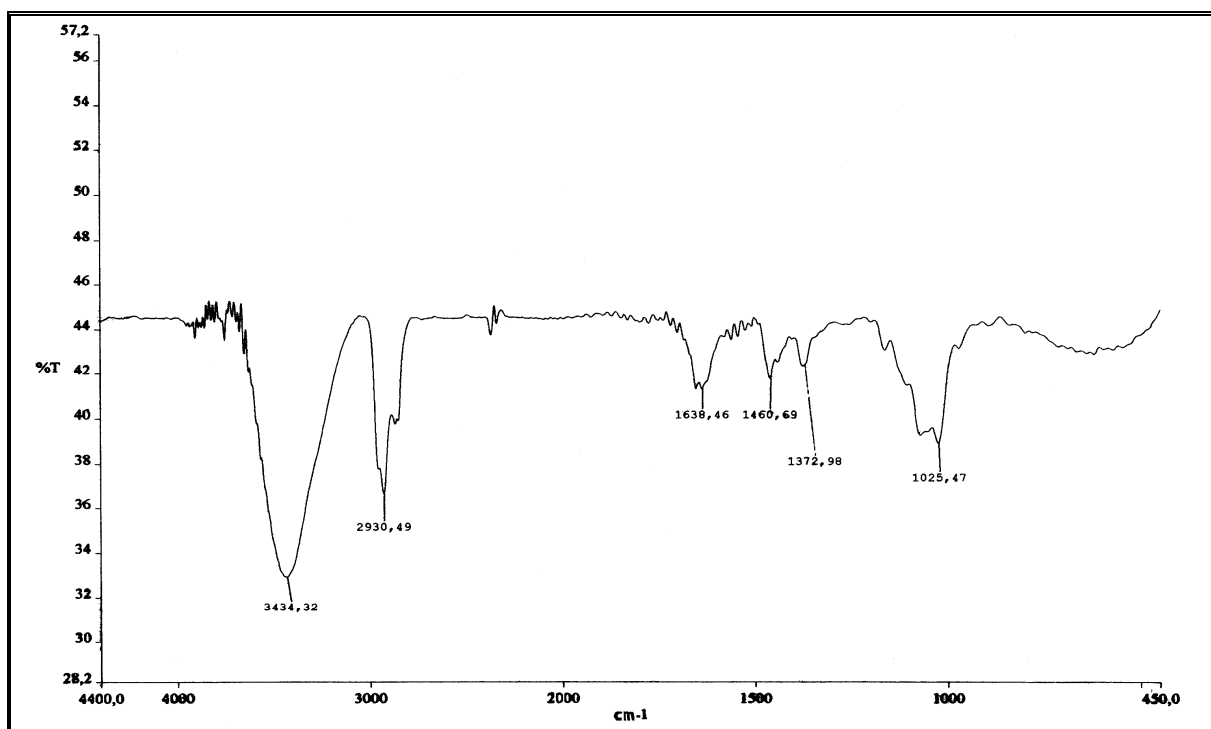


Figura 262. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) de EBA-5 (619 e 661).

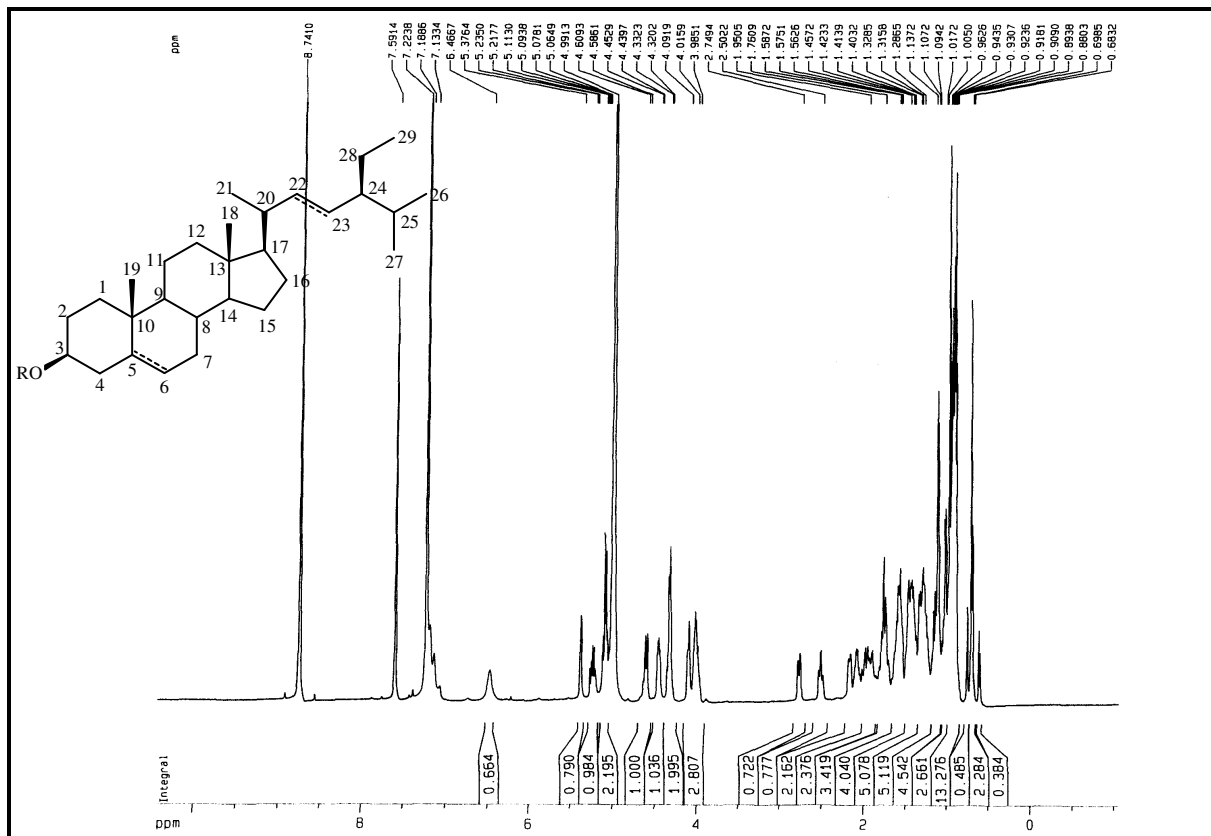


Figura 263. Espectro de RMN ¹H (500 MHz, C₅D₅N) de EBA-5 (619 e 661).

3.11 Determinação da composição e teor de ácidos graxos

3.11.1 Determinação da composição e teor (%) dos ácidos graxos da fração lipídica da parte aérea de *E. ballotaefolium*

As frações lipídicas provenientes das frações éter de petróleo e hexânica do extrato hexânico da parte aérea de *E. ballotaefolium*, foram hidrolizadas segundo técnica usual (Item 4.5.2.1, págs. 331 e 332) obtendo-se as misturas de ácidos graxos livres (EB-Eag) e (EB-Hag), respectivamente. Estas foram submetidas à metilação (Fluxograma 4, pág. 334) e posteriormente analisadas por CG-EM.

Os ácidos graxos, através de seus ésteres metílicos, obtidos das frações éter de petróleo (EB-Em1) e hexânica (EB-Em2), foram identificados por comparação do espectro de massa correspondente a cada pico no cromatograma (Fig. 264, pág. 317) com espectros de massa existentes em banco de dados armazenados na memória do computador (biblioteca de padrões) (Alencar et al., 1984; Alencar et al., 1990).

Esta análise possibilitou a identificação de 98,21% dos ácidos graxos contidos na fração éter de petróleo, apresentando como principais constituintes os ácidos hexadecanóico (52,14%), 9,12-octadecadienóico (13,42%), *cis*-9,12,15-octadecatrienóico (11,22 %) e docosanóico (8,46 %). Os dados referentes à respectiva análise encontram-se descritos na Tabela 65, pág. 316.

Os ésteres metílicos obtidos da fração hexânica, após análise por CG-EM, mostraram-se semelhantes aos da fração éter de petróleo.

3.11.2 Determinação da composição e teor (%) dos ácidos graxos da fração lipídica da parte aérea de *E. betonicaeforme*

A fração lipídica proveniente da fração éter de petróleo do extrato hexânico da parte aérea de *E. betonicaeforme*, foi hidrolizada seguindo o mesmo procedimento utilizado para obtenção dos ácidos graxos livres de *E. ballotaefolium* citado anteriormente. A mistura de ácidos graxos livres, codificada de EBE-Eag foi submetida à metilação de acordo com o procedimento descrito no Fluxograma 7, pág. 345.

Os ácidos graxos, através de seus respectivos ésteres metílicos (EBE-Em), também foram identificados por comparação do espectro de massa correspondente a cada pico no cromatograma (Fig. 265, pág. 317) com espectros de massa existentes em banco de dados.

Esta análise possibilitou a identificação de 92,04% dos ácidos graxos obtidos da fração éter de petróleo, apresentando como principais constituintes os ácidos hexadecanóico (68,80%), octadecanóico (7,68%), e docosanóico (9,55 %). Os dados referentes à respectiva análise encontram-se descritos na Tabela 65.

Tabela 65. Ácidos graxos identificados na fração éter de petróleo da parte aérea de *E. ballotaefolium* (I) e *E. betonicaeforme* (II).

Nomes sistemáticos	Nomes triviais	M.M.	% (I)	% (II)
Tetradecanóico (C ₁₄ :0) (662)	mirístico	242	0,85	-
Pentadecanóico (C ₁₅ :0) (663)	pentadecílico	256	0,85	-
Hexadecanóico (C ₁₆ :0) (635)	palmítico	270	52,14	68,80
Heptadecanóico (C ₁₇ :0) (664)	margarítico	284	0,78	1,29
9,12-Octadecadienóico (C ₁₈ :2) (665)	linoléico	294	13,42	-
9,12,15-Octadecatrienóico (C ₁₈ :3) (666)	linolênico	292	11,22	-
Octadecanóico (C ₁₈ :0) (667)	esteárico	298	3,19	7,68
Eicosanóico (C ₂₀ :0) (668)	araquídico	326	2,43	3,66
Docosanóico (C ₂₂ :0) (669)	behênico	354	8,46	9,55
Tricosanóico (C ₂₃ :0) (670)	-	368	1,04	1,06
Tetracosanóico (C ₂₄ :0) (671)	lignocérico	382	2,46	-
Hexacosanóico (C ₂₆ :0) (629)	cerótico	410	0,59	-
Heptacosanóico (C ₂₇ :0) (672)		424	0,78	-
Total			98,21	92,04

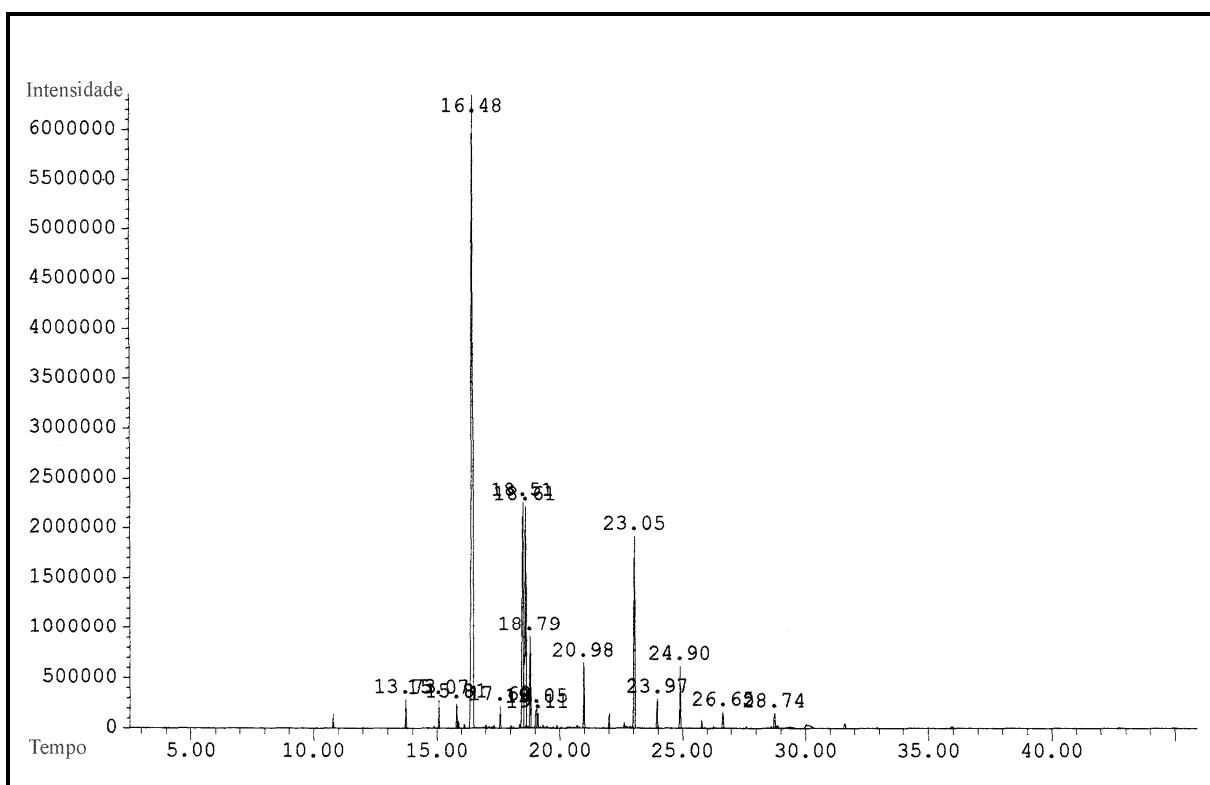


Figura 264. Cromatograma dos ésteres metílicos dos ácidos graxos de *E. ballotaefolium*.

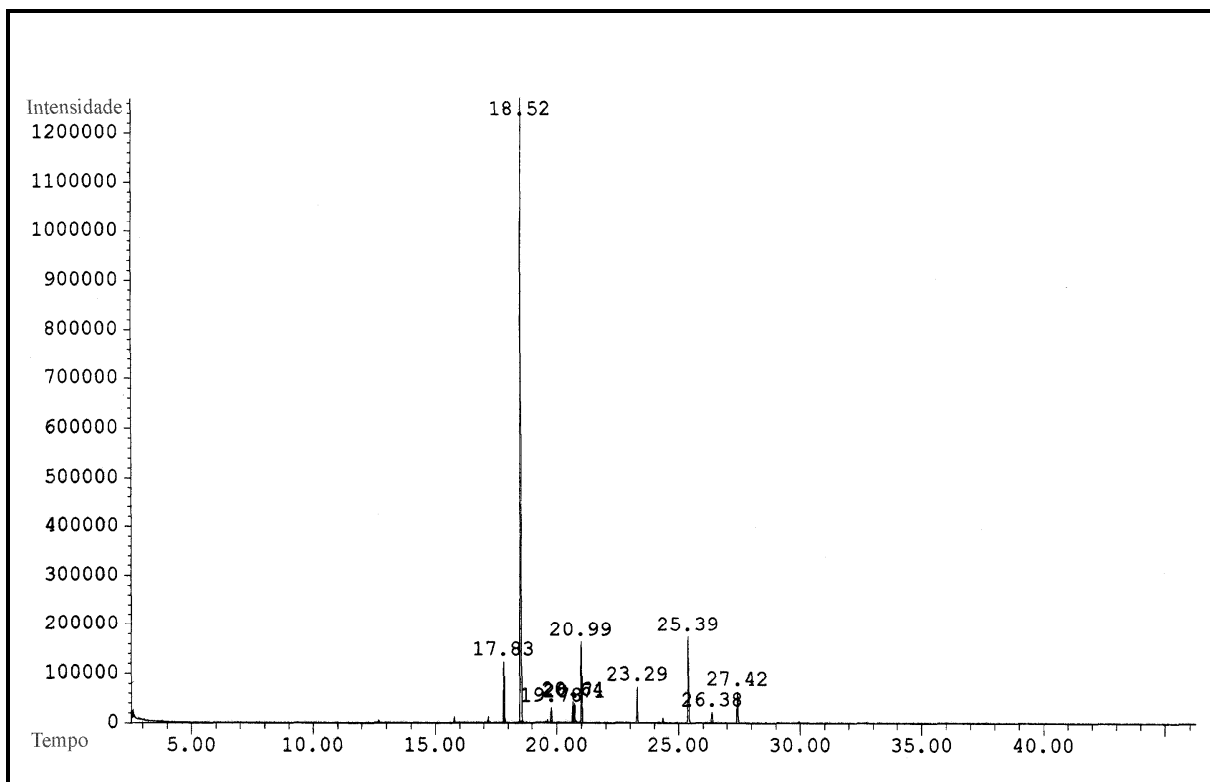


Figura 265. Cromatograma dos ésteres metílicos dos ácidos graxos de *E. betonicaeforme*.

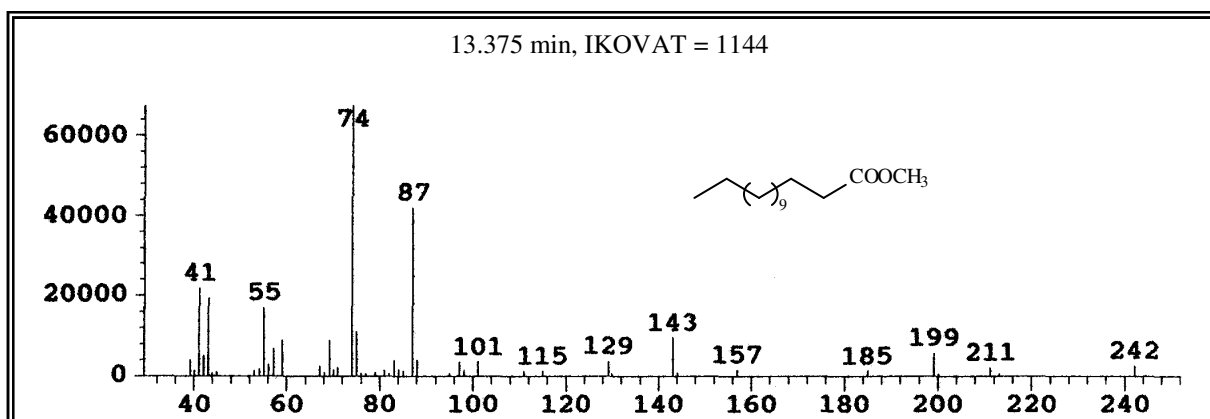


Figura 266. Espectro de massa do éster metílico do ácido tetradecanóico (662).

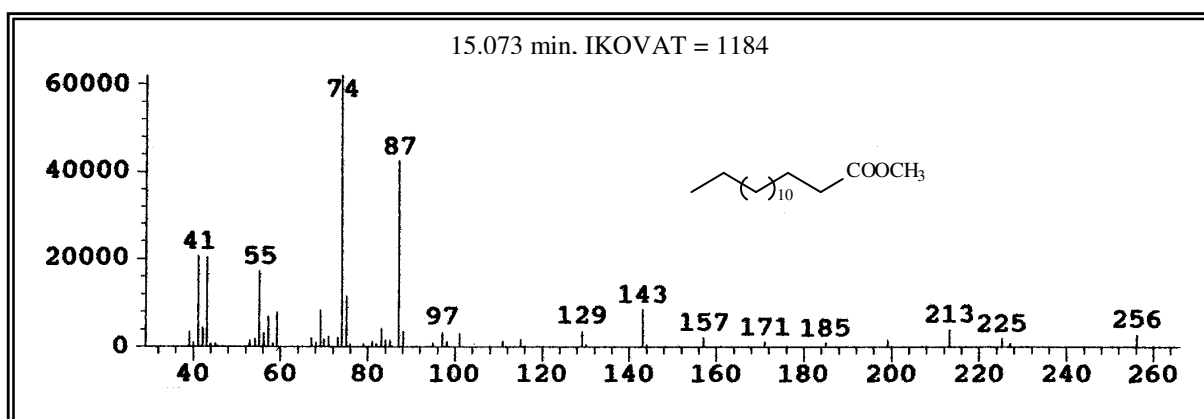


Figura 267. Espectro de massa do éster metílico do ácido pentadecanóico (663).

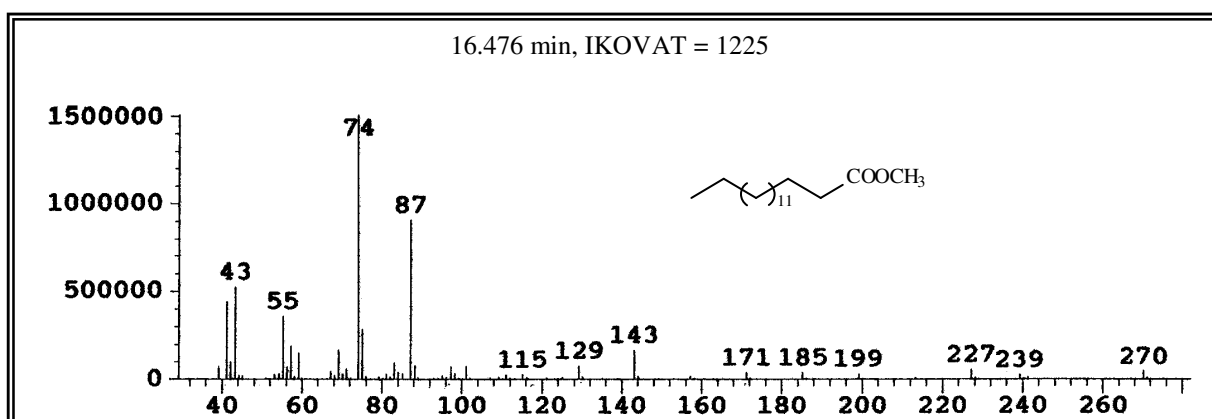


Figura 268. Espectro de massa do éster metílico do ácido hexadecanóico (635).

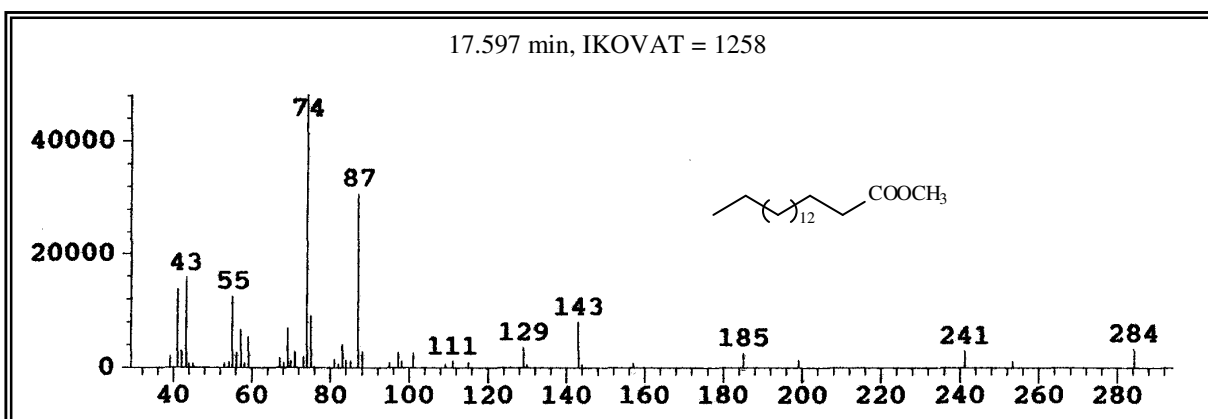


Figura 269. Espectro de massa do éster metílico do ácido heptadecanóico (664).

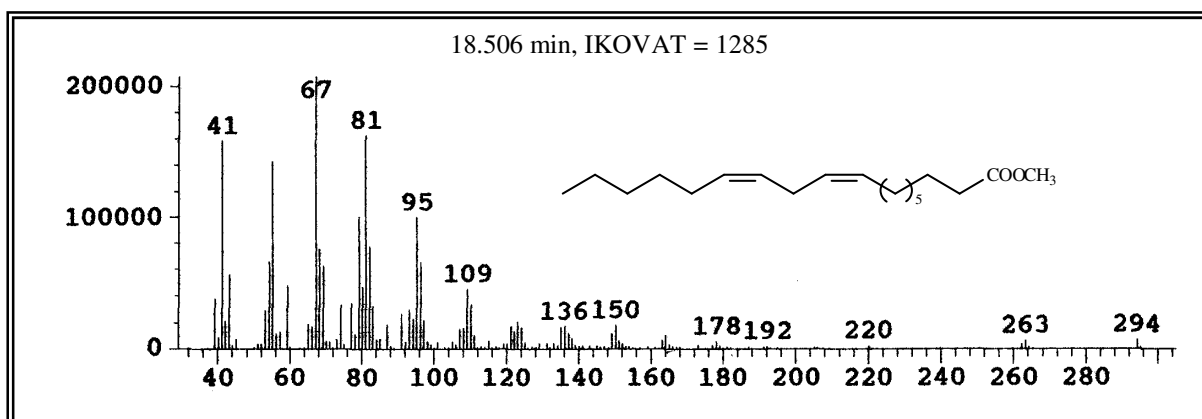


Figura 270. Espectro de massa do éster metílico do ácido 9,12-octadecadienóico (665).

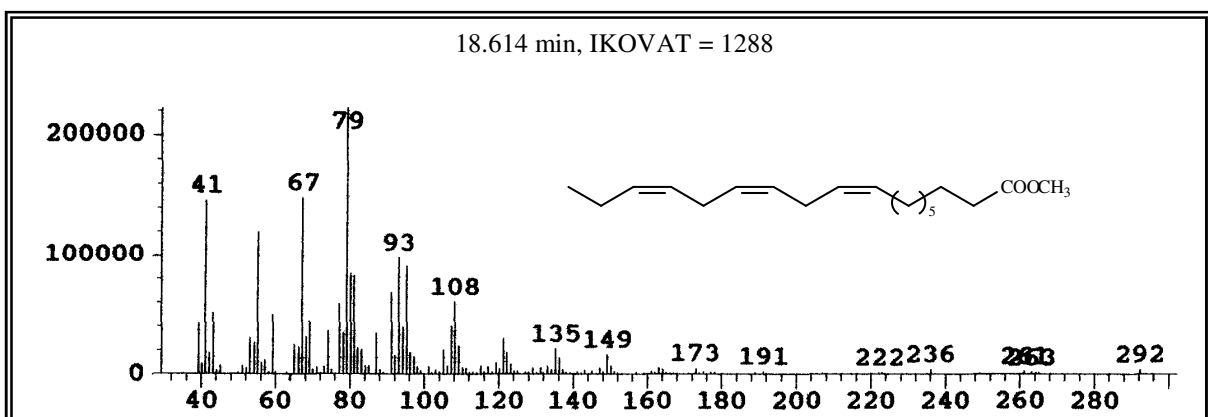


Figura 271. Espectro de massa do éster metílico do ácido 9,12,15-octadecatrienóico (666).

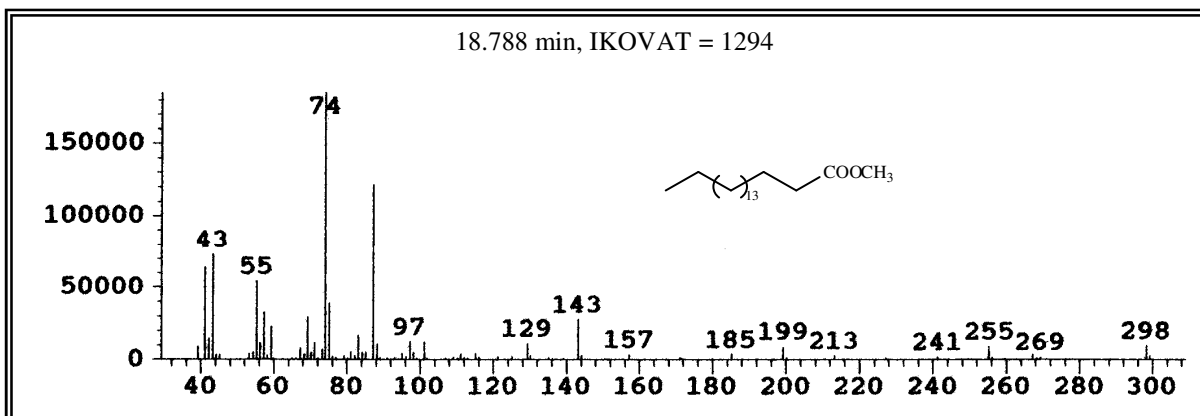


Figura 272. Espectro de massa do éster metílico do ácido octadecanóico (667).

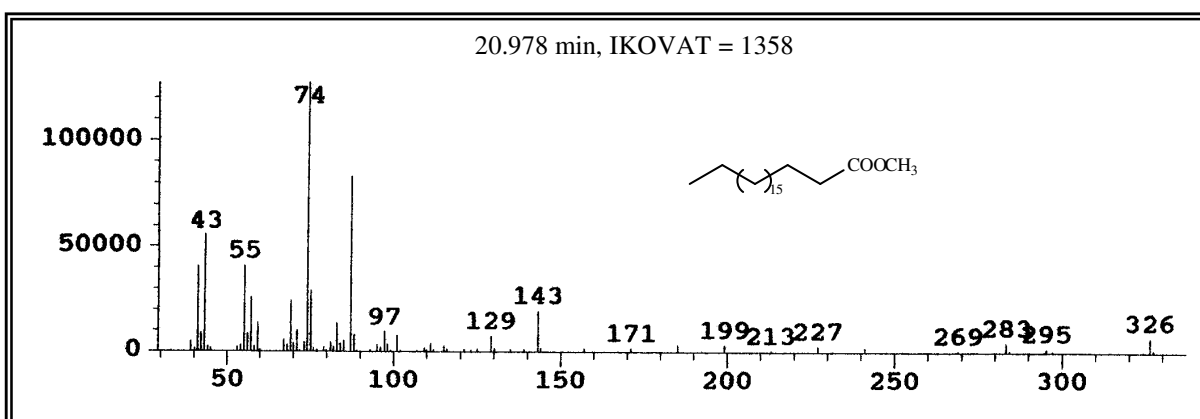


Figura 273. Espectro de massa do éster metílico do ácido eicosanóico (668).

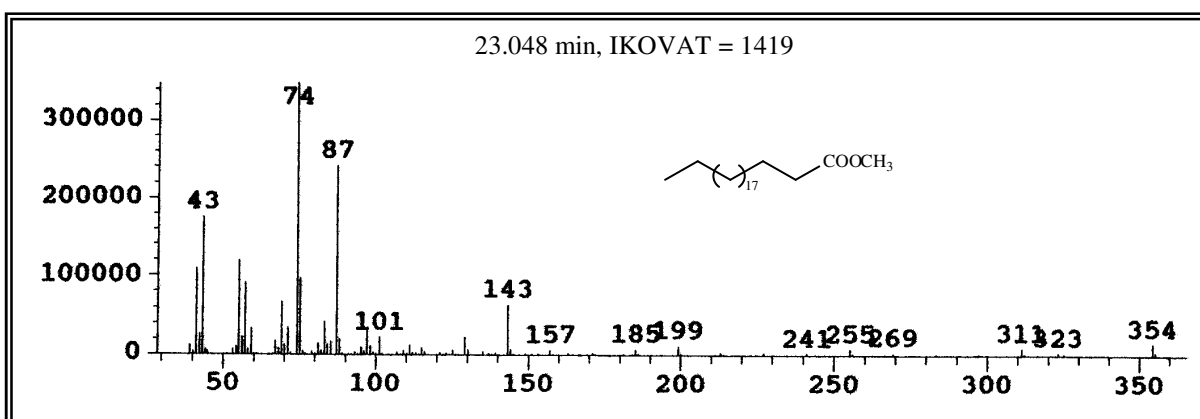


Figura 274. Espectro de massa do éster metílico do ácido docosanóico (669).

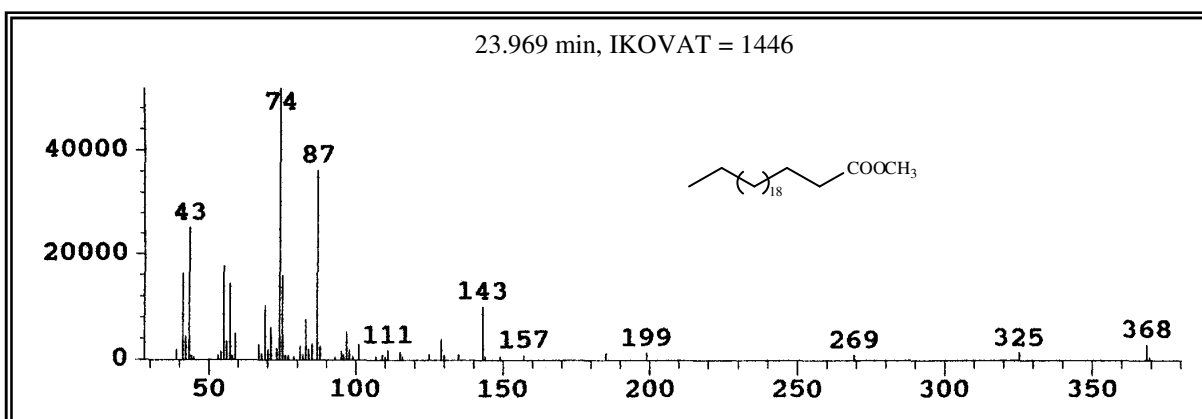


Figura 275. Espectro de massa do éster metílico do ácido tricosanóico (670).

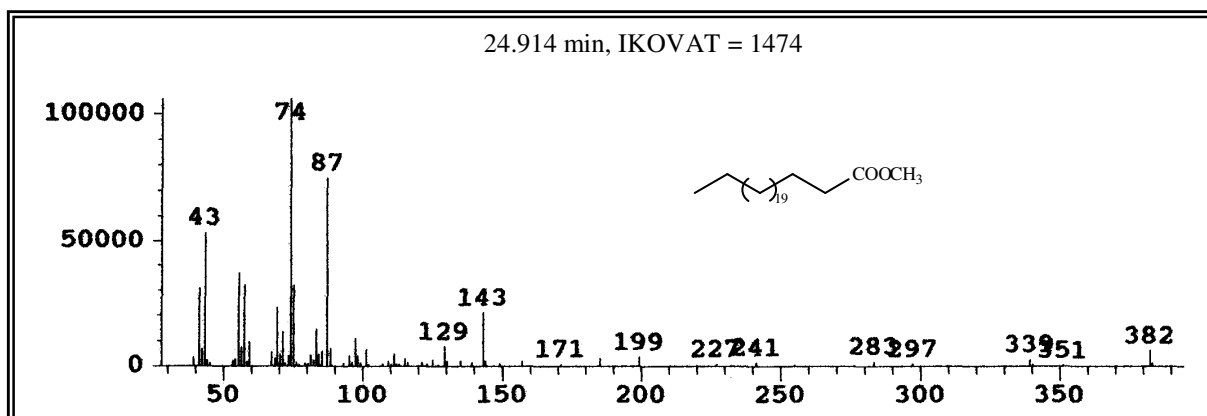


Figura 276. Espectro de massa do éster metílico do ácido tetracosanóico (671).

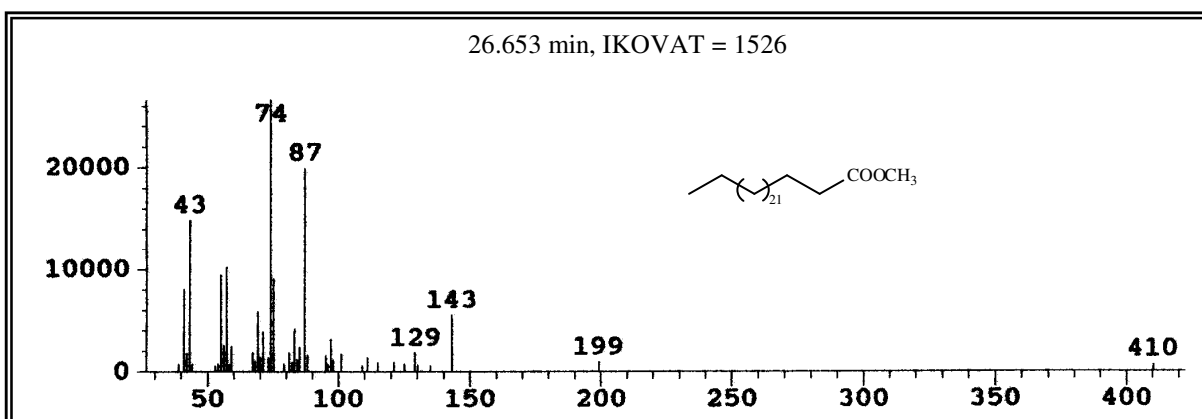


Figura 277. Espectro de massa do éster metílico do ácido hexacosanóico (629).

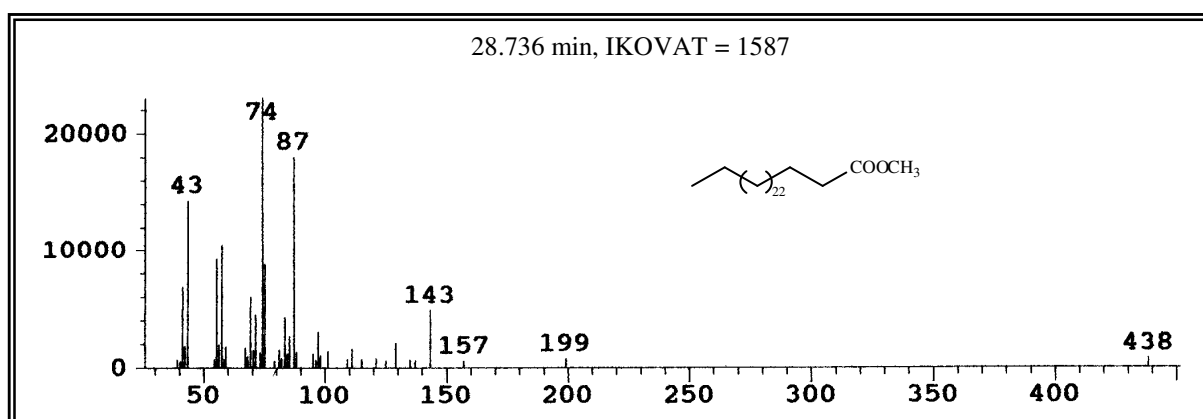


Figura 278. Espectro de massa do éster metílico do ácido heptacosanóico (672).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MÉTODOS DE ANÁLISE

4.1.1 Métodos cromatográficos

As cromatografias foram executadas utilizando gel de sílica, com granulometria de 70-230 mesh, da marca Vetec (cromatografia gravitacional), 230-400 mesh da Merck (cromatografia sobre pressão) e Sephadex LH-20 (cromatografia por exclusão molecular). O comprimento e o diâmetro das colunas variaram de acordo com as alíquotas das amostras a serem cromatografadas e com a quantidade de sílica empregada. As cromatografias de camada delgada (CCD) utilizadas eram de gel de sílica 60, 5-40 μm , com indicador de fluorescência na faixa de 254 ηm (F_{254}) sobre cromatofolha de poliéster, MERCK.

As revelações das substâncias nas cromatoplasmas analíticas foram realizadas através da exposição destas à irradiação ultravioleta (UV) nos comprimentos de onda 254 e 366 ηm , emitidos por lâmpada modelo UVSL-25 da Mineral Light e/ou pela borrifação com solução de vanilina/ácido perclórico/EtOH, seguida de aquecimento em estufa ($\approx 100\text{ }^\circ\text{C}$), por aproximadamente 5 minutos.

Os solventes utilizados como eluentes foram: éter de petróleo, hexano, clorofórmio, diclorometano, acetato de etila, acetona e metanol, puros ou em misturas binárias, com gradiente crescente de polaridade. Todos de qualidade P. A. da marca Synth ou Vetec.

A destilação dos solventes dos extratos e das frações resultantes das cromatografias foi realizada sob pressão reduzida em evaporador rotatório BUCHI.

4.2 MÉTODOS FÍSICOS

Os espectros apresentados neste trabalho foram obtidos em equipamentos da Central Analítica do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, e do Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear (CENAUREMN) e ainda do Parque de Desenvolvimento Tecnológico do Ceará (PADETEC), da Universidade Federal do Ceará.

4.2.1 Ponto de fusão

Os pontos de fusão das substâncias isoladas foram obtidos em equipamento de Microdeterminação digital da Mettler Toledo com placa aquecedora FP82HT e uma central de processamento FP90. As determinações foram realizadas a uma velocidade de aquecimento de 2°C/min e não foram corrigidas.

4.2.2 Espectrometria de massa (EM)

Os espectros de massas dos óleos essenciais foram obtidos em espectrômetro de massa Hewlett-Packard, modelo HP-5971 A, acoplado a cromatógrafo gás-líquido, modelo HP-5890 A, série II (CG/EM), provido de coluna capilar DB-5 com 25,0 m de comprimento, 0,20 mm de diâmetro interno, utilizando um gradiente de aumento de temperatura de 4 °C/min de 50 a 180 °C e 20 °C/min de 180 a 280 °C, sendo a temperatura do injetor de 250 °C. Os espectros de massa dos constituintes não voláteis foram obtidos em espectrômetro de massa SHIMADZU, modelo QP 5000, DI-50, por impacto eletrônico a 70 eV.

4.2.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H) e carbono-13 (RMN ¹³C), uni- e bidimensionais, foram obtidos em espectrômetro Bruker, modelo DRX-300 e DPX-500, operando na frequência de 300 e 500 MHz para hidrogênio e 75 e 125 MHz para carbono-13.

Os solventes deuterados utilizados na dissolução das amostras e obtenção dos espectros foram: clorofórmio (CDCl₃), acetona ((CD₃)₂CO), metanol (CD₃OD), dimetil sulfóxido (DMSO-*d*₆), benzeno (C₆D₆) e piridina (C₅D₅N-*d*₅).

As multiplicidades das absorções foram indicadas segundo a convenção; s (singleto), sl (singleto largo), d (dubleto), dl (dubleto largo), dd (duplo dubleto), ddd (triplo dubleto), t (tripleto), dt (duplo tripleto), q (quarteto), dq (duplo quarteto), quint. (quinteto) e m (multiplete).

Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em partes por milhão (ppm) e referenciados nos espectros de RMN ^1H pelo pico de hidrogênio pertencente à fração não deuterada dos solventes: clorofórmio (δ_{H} 7,27), acetona (δ_{H} 2,05), metanol (δ_{H} , 4,87; 3,31), dimetilsulfóxido (δ_{H} 2,50), benzeno (δ_{H} 7,16) e piridina (δ_{H} 8,74; 7,58; 7,22), enquanto que nos espectros de carbono-13 utilizou-se tetrametil-silano como referência interna.

O padrão de hidrogenação dos carbonos foi determinado através da utilização da técnica DEPT (Distortionsless Enhancement by Polarization Transfer), com ângulo de nutação de 135° (CH e CH_3 com amplitude em oposição aos CH_2). Os carbonos não-hidrogenados foram caracterizados pela subtração dos sinais do espectro BB (Broad Band) e DEPT 135° e segundo convenção: C (carbono não hidrogenado), CH (carbono metínico), CH_2 (carbono metilênico) e CH_3 (carbono metílico).

4.2.4 Espectroscopia na região de absorção do infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho, foram registrados em espectrômetro Perkin-Elmer, modelo 1000-FT, utilizando-se pastilhas de brometo de potássio (KBr) para amostras sólidas e filmes para substâncias líquidas.

4.2.5 Rotação ótica

As rotações óticas foram obtidas utilizando Polarímetro digital da Perkin-Elmer 341 à temperatura de 25°C e concentração de 1 mg para 2 mL de solvente.

4.3 MATERIAL VEGETAL

Para a realização deste trabalho foram estudadas plantas correspondentes a várias espécies de gêneros diferentes da família Asteraceae. As coletas foram realizadas pelos professores Edilberto Rocha Silveira, Manoel Andrade Neto e Elnatan Bezerra de Souza. A autenticação botânica foi feita pelos professores Edson Paula Nunes (Departamento de Biologia da Universidade Federal do Ceará-UFC) e Elnatan Bezerra de Souza (Coordenação de Biologia da Universidade Estadual Vale do Acaraú-UVA). As exsicatas representando as coletas das plantas estudadas encontram-se depositadas nos Herbários Prisco Bezerra - UFC e

Francisco José de Abreu Matos-UVA.

A relação das plantas investigadas está descrita na Tabela 66, indicando o número de registro, local e período de coleta.

Tabela 66. Relação das plantas estudadas pertencentes à família Asteraceae.

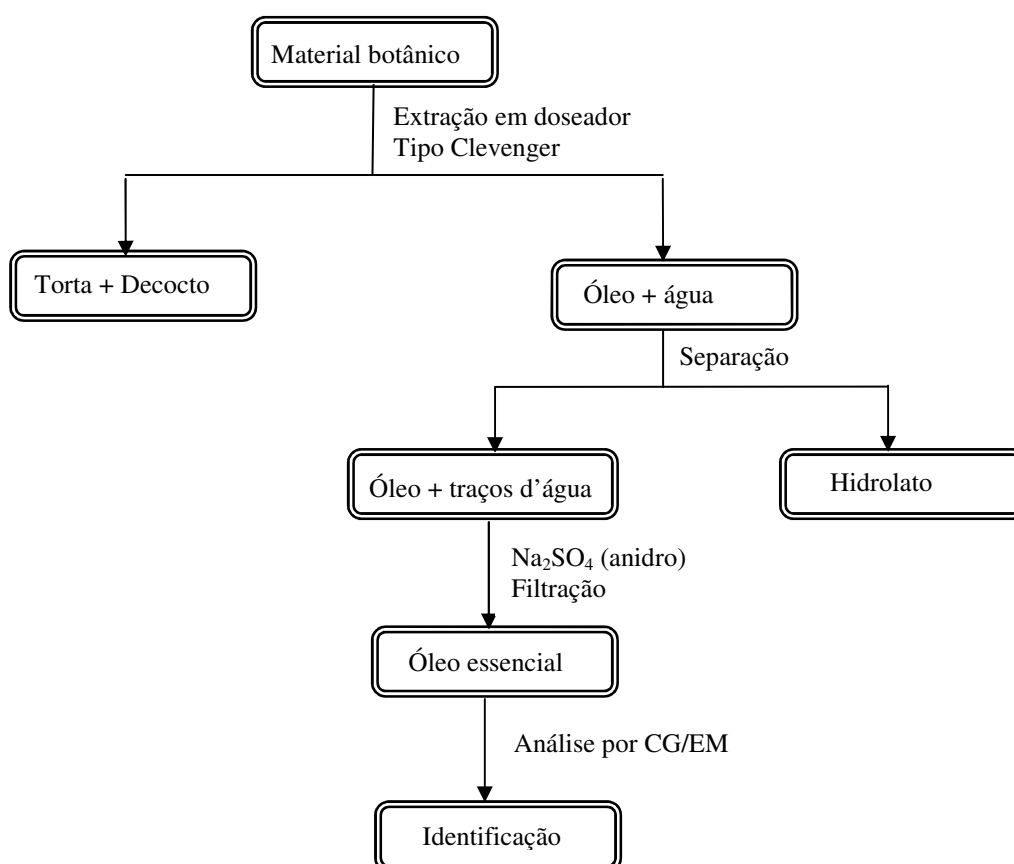
Espécie	Nº da excicata	Local de coleta	Período
<i>Baccharis trinervis</i>	30.120	Meruoca-Ceará	09/2000 e 04/2003
<i>Eupatorium ballotaefolium</i>	27.646	Meruoca-Ceará	06/1999 e 04/2003
<i>Eupatorium betonicaeforme</i>	31.615	Acarape-Ceará	04/2002 e 06/2003
<i>Eupatorium pauciflorum</i>	32.430	Fortaleza-Ceará	05/2003
<i>Pectis apodocephala</i>	29.441	Sobral-Ceará	02/2000 e 02/2004
<i>Pectis oligocephala</i>	29.453	Sobral-Ceará	04/2000 e 06/2004
<i>Verbesina diversifolia</i>	33.879	Garamiranga-Ceará	05/2004 e 06/2004
<i>Vernonia chalybaea</i>	27.650	Meruoca-Ceará	05/2000
<i>Vernonia scorpioides</i>	33.739	Garamiranga-Ceará	04/2003

4.4 MÉTODO DE EXTRAÇÃO DOS ÓLEOS ESSENCIAIS DAS PLANTAS INVESTIGADAS (Fluxograma 1, pág. 327)

A obtenção dos óleos essenciais de *B. tinervis*, *E. ballotaefolium*, *E. betonicaeforme*, *E. pauciflorum*, *P. apodocephala*, *P. oligocephala*, *V. diversifolia*, *V. chalybaea* e *V. scorpioides*, foi realizada através do processo de hidrodestilação, em aparelho tipo Clevenger. O processo consistiu em colocar o material em estudo em um balão de vidro de 5 L, com aproximadamente 2 L de água destilada, mantendo-se em ebulição por um período de duas horas. Após este período o óleo, contido no doseador, foi separado da água, seco com sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄), pesado e encaminhado para posterior análise. A relação das plantas, incluindo a parte investigada e o rendimento dos óleos, encontra-se descrita na Tabela 67, pág. 327.

Tabela 67. Espécies utilizadas na extração de óleos essenciais.

Espécie	Parte da planta estudada	Coleta I		Coleta II	
		Qtde. (g)	Rend. (%)	Qtde. (g)	Rend. (%)
<i>B. trinervis</i>	parte aérea	500	0,2	-	-
	talos	-	-	1,060	0,009
	folhas	-	-	590	0,18
<i>E. ballotaefolium</i>	parte aérea	1,153	0,02	1,290	0,06
<i>E. betonicaeforme</i>	parte aérea	1,290	0,005	1,184	0,007
	raízes	390	0,014	1,256	0,021
<i>E. pauciflorum</i>	parte aérea	950	0,05	-	-
<i>P. apodocephala</i>	parte aérea	523	0,02	660	0,1
<i>P. oligocephala</i>	parte aérea	1,250	0,05	300	0,2
<i>V. diversifolia</i>	parte aérea	534	0,01	973	0,12
<i>V. chalybaea</i>	parte aérea	800	0,05	-	-
<i>V. scorpioides</i>	parte aérea	500	0,1	-	-

Fluxograma 1. Método de extração dos óleos essenciais das espécies estudadas.

4.4.1 Tratamento cromatográfico do óleo essencial da parte aérea de *B. trinervis* e isolamento de BT-1 (Fluxograma 2, pág. 329)

Uma alíquota de 360 mg do óleo essencial da parte aérea de *B. trinervis*, coletada em setembro de 2000, foi submetida à coluna cromatográfica e disposta sobre 10 g de gel de sílica, em coluna de 125 mL, utilizando-se os solventes: éter de petróleo, CH₂Cl₂ e AcOEt puros ou em mistura binária, aumentando gradativamente a polaridade, como mostra a Tabela 68. Obteve-se 13 frações de 10 mL cada, que após análise em CCD resultaram em três frações. As frações 8-12, obtidas por eluição com éter de petróleo/CH₂Cl₂ 50% e AcOEt 100%, foram reunidas obtendo-se 78,2 mg de um óleo amarelo solúvel em CHCl₃, codificado de BT-1. Após análise dos dados espectroscópicos e comparação com dados da literatura (Zeisberg and Bohlmann, 1974), verificou-se que BT-1 tratava-se de uma mistura dos ésteres (*E*)-lachnofilum (**32**) e (*Z*)-lachnofilum (**33**), cuja determinação estrutural assim como seus dados físicos encontram-se descritos nas págs. 299 e 377, respectivamente.

Tabela 68. Dados referentes ao tratamento cromatográfico do óleo essencial de *B. trinervis*.

Eluente	Concentração (%)	Frações (10 mL)
Éter de petróleo	100	1-4
Éter de petróleo/CH ₂ Cl ₂	50:50	5-9*
AcOEt	100	10-13*

*Frações contendo a substância BT-1

4.4.2 Tratamento cromatográfico do óleo essencial das raízes de *E. betonicaeforme* e isolamento de EBEO-1 e EBEO-2 (Fluxograma 3, pág. 330)

Uma alíquota de 240 mg do óleo essencial das raízes de *E. betonicaeforme*, foi acondicionada sobre 24 g de gel de sílica, em coluna de 125 mL e cromatografada utilizando-se os solventes: éter de petróleo, CH₂Cl₂ e AcOEt, puros ou em mistura binária, aumentando gradativamente a polaridade, como mostra a Tabela 69, pág. 329. Foram obtidas 80 frações de 10 mL cada. As frações 38-43, resultantes da eluição com éter de petróleo 100%, após análise por CCD apresentaram-se uniformes e foram reunidas, obtendo-se 25 mg de um sólido

amarelo, com ponto de fusão na faixa de 43-44 °C, codificado de EBEO-1 (**52**). Seus dados físicos e espectrométricos encontram-se descritos nas págs. 375 e 281, respectivamente .

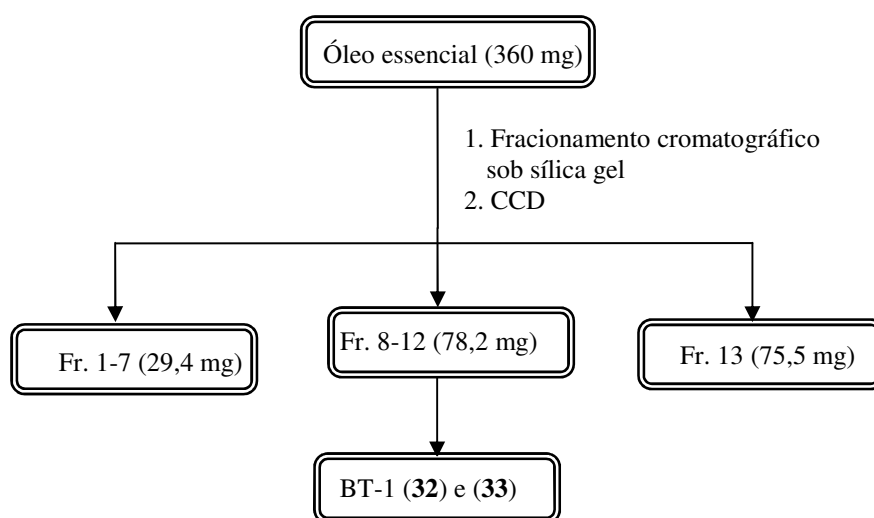
A fração 73, resultante da eluição com hexano/CHCl₃ 50%, após análise por CCD mostrou-se também uniforme e forneceu 34 mg de um óleo amarelo, codificado de EBEO-2 (**53**), cuja determinação estrutural e dados físicos encontram-se descritos nas págs. 293 e 376, respectivamente.

Tabela 69. Dados referentes ao tratamento cromatográfico do óleo essencial de *E. betonicaeforme*.

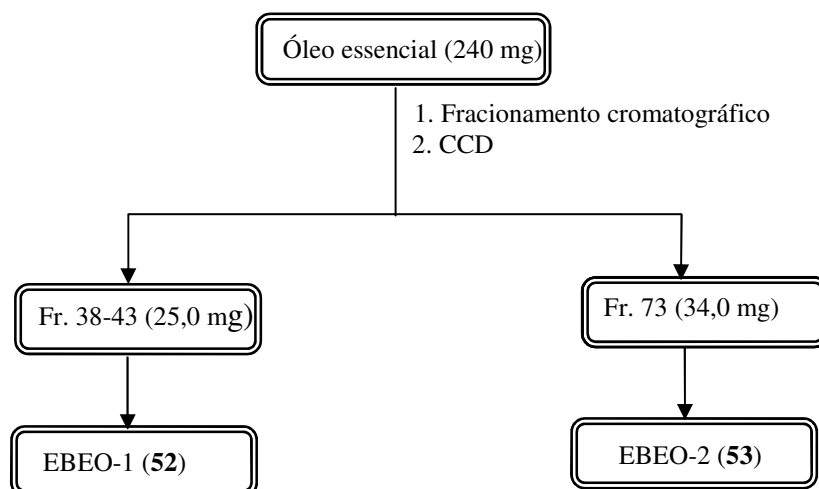
Eluente	Concentração (%)	Frações (10 mL)
Éter de petróleo	100	1-70*
Éter de petróleo/CHCl ₃	50:50	71-74**
CHCl ₃	100	75-78
AcOEt	100	79-80

*Frações contendo a substância EBEO-1; **Frações contendo a substância EBEO-2

Fluxograma 2. Isolamento de BT-1 a partir do óleo essencial das folhas de *B. trinervis*.



Fluxograma 3. Isolamento de EBEO-1 e EBEO-2 da parte aérea de *E. betonicaeforme*.



4.5 ISOLAMENTO DOS CONSTITUINTES NÃO VOLÁTEIS DE *E. ballotaefolium*

4.5.1 Obtenção dos extratos

A parte aérea (1,25 g) e raízes (600 g) de *E. ballotaefolium* foram secas à temperatura ambiente e trituradas separadamente. Em seguida foram submetidas à extração exaustiva com hexano a frio, seguida de etanol. As soluções obtidas foram destiladas sob pressão reduzida, resultando nos extratos descritos na Tabela 70, indicada abaixo.

Tabela 70. Dados referentes à obtenção dos extratos da parte aérea e raízes de *E. ballotaefolium*.

	Sigla	Peso (g)	Rend. (%)
Extrato hexânico da parte aérea	EBH-PA	21,6	1,7
Extrato etanólico da parte aérea	EBE-PA	50,3	4,0
Extrato hexânico das raízes	EBH-R	4,3	0,3
Extrato etanólico das raízes	EBE-R	16,1	1,3

4.5.2 Fracionamento do extrato hexânico da parte aérea (EBH-PA) de *E. ballotaefolium* e isolamento de EBA-1

O extrato hexânico da parte aérea (EBH-PA, 21,6 g) foi adsorvido em 34,8 g de gel de sílica, pulverizado em gral de porcelana e disposto sobre 80 g de gel de sílica em coluna de 1000 mL. Fracionamento cromatográfico por eluições sucessivas com éter de petróleo, hexano, CH₂Cl₂, AcOEt e MeOH, resultou nas frações sumarizadas na Tabela 71, ilustrada a seguir.

Durante a evaporação do solvente da fração éter de petróleo, formou-se um precipitado o qual foi filtrado e recristalizado em acetona, obtendo-se 1,5 g de um sólido branco, com ponto de fusão na faixa de 220,1-221,6 °C, codificado de EBA-1, cuja determinação estrutural e dados físicos encontram-se descritos nas págs. 164 e 365, respectivamente.

Tabela 71. Dados referentes ao fracionamento cromatográfico do extrato hexânico da parte aérea (EBH-PA).

Eluente	Fração	Peso (g)
Éter de petróleo	EBHPA.E	8,1*
Hexano	EBHPA.H	0,7
CH ₂ Cl ₂	EBHPA.D	6,6
AcOEt	EBHPA.A	5,7
MeOH	EBHPA.M	0,3

*Fração contendo a substância EBA-1

4.5.2.1 Hidrólise das frações éter de petróleo (EBHPA.E) e hexânica (EBHPA.H) do extrato hexânico da parte aérea de *E. ballotaefolium* (Fluxograma 4, pág. 334)

1,6 g da fração éter de petróleo (EBHPA.E) e 0,7 g da fração hexânica (EBHPA.H) foram submetidas à hidrólise alcalina e mantidos sob refluxo por um período de aproximadamente cinco horas, utilizando hidróxido de sódio 10% (2,5 mL) e metanol (15 mL). Decorrido este período foram adicionados 25 mL de água destilada às misturas reacionais. Em seguida fez-se uma extração utilizando porções de éter etílico (3 x 30 mL). As frações etéreas foram reunidas, secas com sulfato de sódio anidro, filtradas e concentradas sob

pressão reduzida, obtendo-se 1,1 g de material insaponificável, a partir da fração éter de petróleo (EB-EIn) e 505,4 mg a partir da fração hexânica (EB-HIn).

As fases hidroalcoólicas foram neutralizadas com HCl concentrado e em seguida extraídas com éter etílico (3 x 30 mL). As frações etéreas foram reunidas, lavadas com água destilada, secas com Na₂SO₄ e concentradas à pressão reduzida fornecendo 161,6 mg de ácidos graxos livres da fração etérea (EB-Eag) e 8,8 mg de ácidos graxos livres, da fração hexânica (EB-Hag).

4.5.2.2 Obtenção dos ésteres metílicos a partir de EB-Em1 e EB-Em2 (Fluxograma 4, pág. 334)

As misturas de ácidos graxos livres, EB-Eag (161,6 mg) e EB-Hag (8,8 mg) foram metiladas utilizando MeOH (15 mL) e solução de HCl 1%. Após 2 horas sob refluxo, as misturas reacionais foram resfriadas a temperatura ambiente e extraídas com éter etílico (3 x 20 mL). As frações etéreas foram secas com NaSO₄, filtradas e concentradas sob vácuo, resultando em EB-Em1 (129,9 mg) e EB-Em2 (9,3 mg), as quais foram analisadas por cromatografia gás-líquido acoplada a espectrometria de massa.

A identificação dos ácidos graxos livres, através dos seus respectivos ésteres metílicos, encontra-se descrita na Tabela 65, pág. 316.

4.5.2.3 Fracionamento cromatográfico dos insaponificáveis da fração hexânica (EBHPA.H) e isolamento do constituinte químico EBA-2 (Fluxograma 5, pág. 338)

505,4 mg do material insaponificável, obtido da fração hexânica (EB-HIn), foram misturados a 1 g de gel de sílica, pulverizados em gral de porcelana e dispostos sobre 17,4 g de gel de sílica em coluna de 125 mL. O fracionamento foi conduzido com os solventes éter de petróleo, hexano, CHCl₃, AcOEt e MeOH, puros ou em mistura binárias, aumentando gradativamente a polaridade. Foram obtidas 111 frações de 10 mL (Tabela 72 pág. 333), que após análise em CCD, reuniu-se as que apresentaram o mesmo R_f. As frações 75-76, obtidas da eluição com hexano/CHCl₃ 10% foram lavadas com MeOH obtendo-se 6,0 mg de um sólido branco, amorfo, com ponto de fusão na faixa de 255,0-257,7 °C, codificado de EBA-2.

Os dados físicos e espectrométricos deste metabólito secundário encontram-se descritos nas págs. 367 e 181, respectivamente.

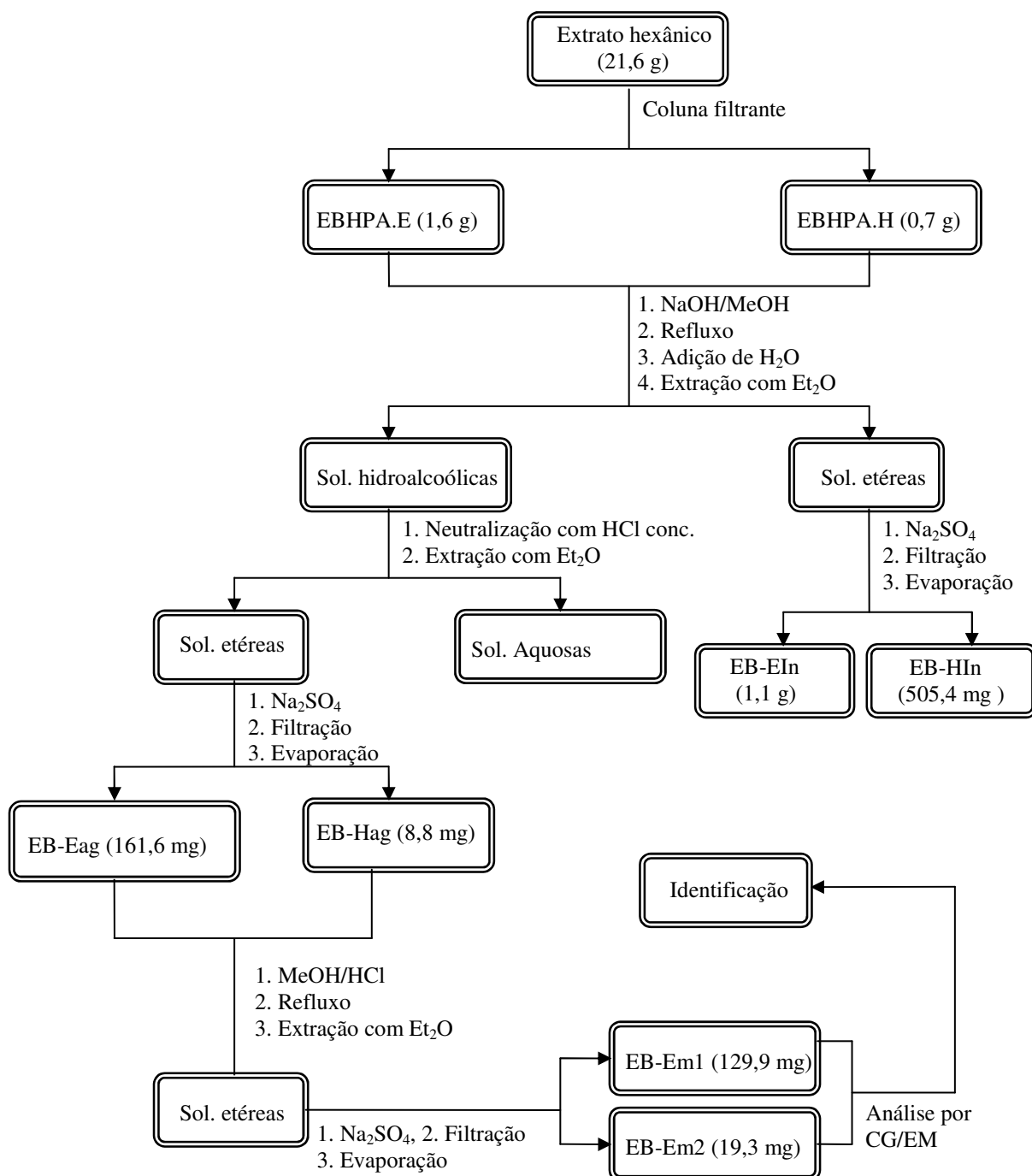
A fração insaponificável, resultante da fração éter de petróleo (EB-EIn), após análise em CCD, utilizando compostos padrões, mostrou-se ser formada principalmente de EBA-2 e do esteróide sitosterol.

Tabela 72. Dados referentes ao fracionamento cromatográfico da fração insaponificável.

Eluente	Concentração (%)	Frações (10mL)
Éter de petróleo	100	1-12
Éter de petróleo/hexano	90:10	13-18
Éter de petróleo/hexano	80:20	19-23
Éter de petróleo/hexano	70:30	24-28
Éter de petróleo/hexano	60:40	29-33
Éter de petróleo/hexano	50:50	34-38
Éter de petróleo/hexano	40:60	39-43
Éter de petróleo/hexano	30:70	44-47
Hexano	100	48-50
Hexano/CHCl ₃	90:10	51-82*
Hexano/CHCl ₃	50:50	83-94
CHCl ₃	100	95-100
CHCl ₃ /AcOEt	50:50	101-105
AcOEt	100	106-108
MeOH	100	109-111

*Frações contendo a substância EBA-2

Fluxograma 4. Hidrólise e metilação das frações éter de petróleo (EBHPA.E) e hexânica (EBHPA.H), obtidas do fracionamento do extrato hexânico da parte aérea de *E. ballotaefolium*.



As frações EBHPA.E e EBHPA.H foram individualmente submetidas à hidrólise alcalina e metilação, conforme metodologia acima ilustrada.

4.5.2.4 Tratamento cromatográfico da fração CH₂Cl₂ do extrato hexânico da parte aérea (EBHPA.D) e isolamento do constituinte químico EBA-3 (Fluxograma 5, pág. 338)

A fração CH₂Cl₂ (EBHPA.D, 6,6 g), obtida da coluna filtrante do extrato hexânico da parte aérea, foi misturada com 10,7 g de gel de sílica, pulverizada em gral de porcelana e acondicionada em 56,2 g de gel de sílica em coluna de 500 mL. A eluição foi realizada com os solventes hexano, CHCl₃, AcOEt e MeOH, puros ou em mistura binárias, aumentando gradativamente a polaridade. Foram obtidas 56 frações de 30 mL de acordo com a Tabela 73, a seguir. Estas foram concentradas sob pressão reduzida e analisadas por CCD. As frações 31-33 foram lavadas com MEOH obtendo-se 2,1 g de cristais em forma de agulhas, codificado de EBA-3. Seus dados físicos e a determinação estrutural encontram-se descritos nas págs. 378 e 309, respectivamente.

Tabela 73. Dados referentes ao fracionamento cromatográfico da fração CH₂Cl₂ (EBHPA.D).

Eluente	Concentração (%)	Frações (30 mL)
Hexano	100	1-12
Hexano/CHCl ₃	80:20	9-19
Hexano/CHCl ₃	70:30	20-34*
CHCl ₃	100	35-44
CHCl ₃ /AcOEt	50:50	45-47
AcOEt	100	48-51
MeOH	100	52-56

*Frações contendo a substância EBA-3

4.5.3 Fracionamento do extrato EtOH da parte aérea (EBE-PA) de *E. ballotaefolium*

O extrato EtOH da parte aérea (EBE-PA, 50,3 g) foi misturado com 65,3 g de gel de sílica, pulverizado em gral de porcelana e cromatografado sobre 75,2 g de gel de sílica, em coluna de 1000 mL. O fracionamento realizou-se com a série de eluentes: CHCl₃, AcOEt e MeOH, cujas frações resultantes encontram-se descritas na Tabela 74, pág. 336.

Tabela 74. Dados referentes ao fracionamento cromatográfico do extrato EtOH da parte aérea (EBE-PA).

Eluente	Fração	Peso (g)
CHCl ₃	EBEPA.C	39,6
AcOEt	EBEPA.A	1,4
MeOH	EBEPA.M	2,9

4.5.3.1 Tratamento cromatográfico da fração CHCl₃ do extrato EtOH da parte aérea (EBEPA.C) e isolamento dos constituintes químicos EBA-4 e EBA-5 (Fluxograma 5, pág. 338)

A fração CHCl₃, obtida da coluna filtrante do extrato EtOH da parte aérea (EBEPA.C, 39,6 g) foi misturada a 10,9 g de gel de sílica, pulverizada em gral de porcelana e cromatografada sobre 93,8 g de gel de sílica, em coluna de 1000 mL. A eluição foi realizada com os solventes hexano, AcOEt, acetona e MeOH, puros ou em misturas binárias, de polaridade crescente conforme sumarizado na Tabela 75, pág. 337. Obteve-se 83 frações de 50 mL, que foram concentradas sob pressão reduzida e analisadas por CCD. Dentre as frações reunidas, as de número 57 a 78 foram lavadas com uma mistura de hexano e AcOEt resultando em 500,0 mg de um sólido amarelo, com ponto de fusão na faixa de 259,2-259,7 °C, codificado de EBA-4, cuja determinação estrutural e dados físicos encontram-se descritos nas págs. 204 e 370, respectivamente.

A fração 81 (11,3 g), resultante da coluna anterior, foi reunida a 5,2 g de gel de sílica, pulverizada em gral de porcelana e acondicionada sobre 70,0 g de gel de sílica em coluna de 500 mL. O fracionamento cromatográfico foi realizado com os solventes hexano, AcOEt, e MeOH, puros ou em misturas binárias, de polaridade crescente como indicado na Tabela 76, pág. 337. Foram obtidas 106 frações de 30 mL, que após análise por CCD reuniu-se as de mesmo Rf. As frações 77-81 foram lavadas com AcOEt fornecendo 8,9 mg de um sólido branco, amorfo, codificado de EBA-5. A comparação com um padrão da mistura dos glicosídeos sitosterol e estigmasterol, possibilitou a identificação destes compostos. Seus dados físicos encontram-se descritos na pág. 378.

Tabela 75. Dados referentes ao fracionamento da fração CHCl₃ (EBEPA.C).

Eluente	Concentração (%)	Frações (50 mL)
Hexano/AcOEt	80:20	1-26
Hexano/AcOEt	60:40	27-80*
AcOEt	100	81**
Acetona	100	82
MeOH	100	83

*Frações contendo a substância EBA-4, **Fração contendo a substância EBA-5.

Tabela 76. Dados referentes ao fracionamento cromatográfico da fração 81.

Eluente	Concentração (%)	Frações (30 mL)
Hexano	100	1-2
Hexano/AcOEt	90:10	3-5
Hexano/AcOEt	80:20	6-7
Hexano/AcOEt	70:30	8-36
Hexano/AcOEt	50:50	37-47
Hexano/AcOEt	40:60	48-58
Hexano/AcOEt	20:80	59-69
AcOEt	100	70-91*
AcOEt/MeOH	80:20	92-96
MeOH	100	97-106

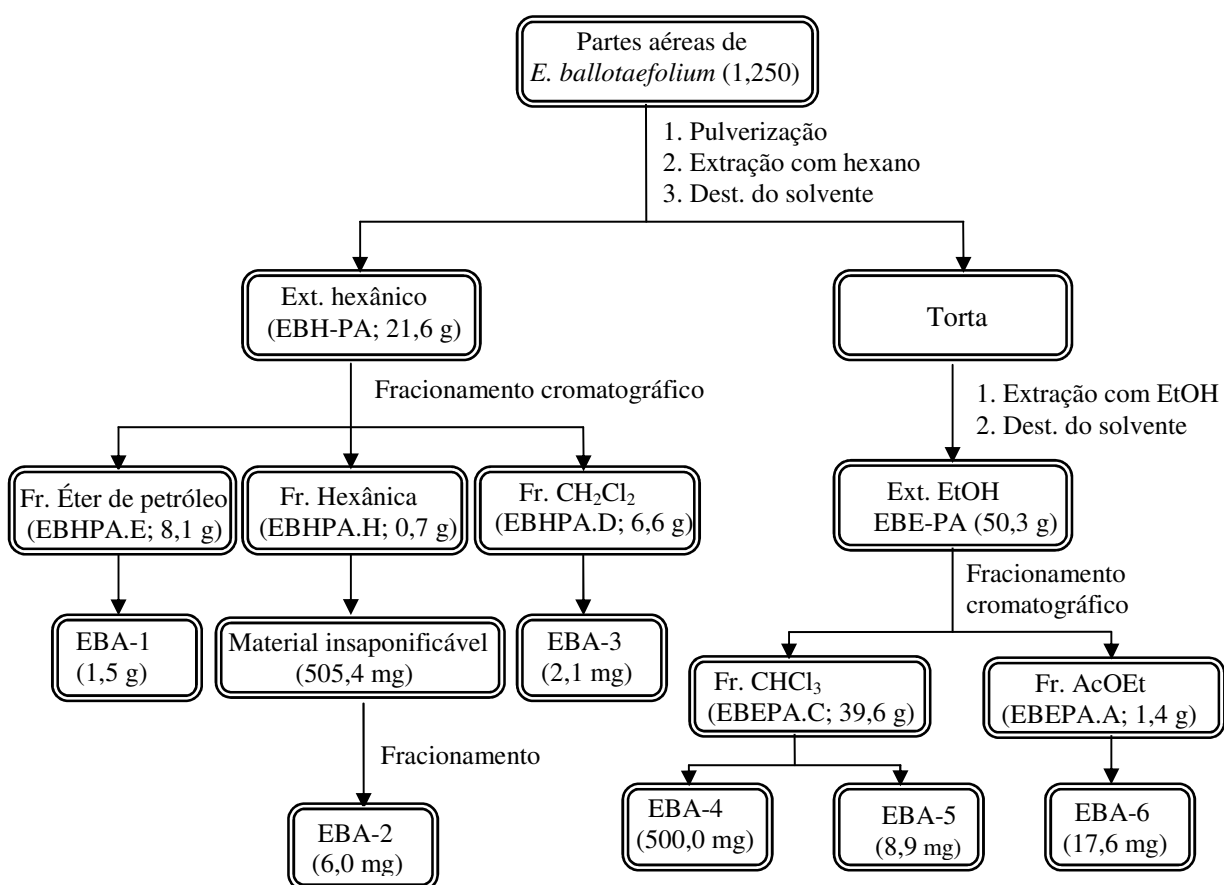
*Frações contendo a substância EBA-5.

4.5.3.2 Tratamento cromatográfico da fração AcOEt do extrato EtOH da parte aérea (EBEPA.A) e isolamento do constituinte químico EBA-6 (Fluxograma 5 pág. 338)

A fração AcOEt (EBEPA.A, 1,4 g), obtida da coluna filtrante do extrato EtOH da parte aérea foi misturada com 2,3 g de gel de sílica, pulverizada em gral de porcelana, disposta sobre 21,0 g de gel de sílica, em coluna de 125 mL e submetida a eluições sucessivas com os solventes hexano, CHCl₃, AcOEt, acetona e MeOH, puros ou em misturas binárias. Após a destilação do solvente foram obtidas as seguintes frações: CHCl₃ 1 (410,9 mg), CHCl₃ 2 (258,0 mg) CHCl₃/AcOEt 1:1 (84,8 mg), AcOEt/acetona 1:1 (473,1 mg) e MeOH

100% (172,2 mg). A fração CHCl_3 2, foi submetida a uma coluna em Sephadex LH-20, utilizando como eluente uma mistura de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 1:1. Foram obtidas 68 frações, de 5 mL cada. Estas frações, após comparação por CCD foram reunidas de acordo com seus Rfs. As frações 33-76, embora impuras, apresentaram-se na forma de um sólido amarelo. Estas frações foram reunidas resultando em 84,3 mg, de material que foi recromatografado utilizando o mesmo procedimento da coluna anterior. Desta cromatografia foram obtidas 84 frações de 5 mL cada. As de número 71-77, após análise em CCD, foram reunidas resultando em 17,6 mg de um sólido puro, de cor amarela, com ponto de fusão na faixa de 233,2-234,4 °C, codificado de EBA-6. Seus dados físicos e espectrométricos encontram-se descritos nas págs. 371 e 224.

Fluxograma 5. Isolamento de EBA-1, EBA-2, EBA-3, EBA-4, EBA-5 e EBA-6 a partir dos extratos hexânico e etanólico, da parte aérea de *E. ballotaefolium*.



4.5.4 Fracionamento cromatográfico do extrato hexânico das raízes (EBH-R) de *E. ballotaefolium* e isolamento de EBA-7 e EBA-8 (Fluxograma 6, pág. 342)

O extrato hexânico das raízes (EBH-R, 4,3 g) juntamente com 16,0 g de gel de sílica, foram pulverizados em gral de porcelana e acondicionados em 74,6 g de gel de sílica em coluna de 250 mL. A eluição foi realizada com os solventes éter de petróleo, AcOEt e MeOH, puros ou em mistura binárias, de acordo com a Tabela 77 pág. 340. Foram obtidas 74 frações de 30 mL, as quais foram concentradas sob pressão reduzida e analisadas por CCD. A fração 13 (40,1 mg), resultante da eluição com éter de petróleo/AcOEt 9:1, apresentou grau de pureza satisfatório e foi isolada na forma de um sólido branco, com ponto de fusão na faixa de 276,7-278,0 °C, codificado de EBA-7. Seus dados físicos e espectrométricos encontram-se descritos nas págs. 368 e 186, respectivamente.

As frações 14 a 22, resultantes da eluição com éter de petróleo/AcOEt nas concentrações de 9:1 e 8:2, foram reunidas, obtendo-se 1,3 g de material que foi misturado com 4,6 g de gel de sílica, pulverizado em gral de porcelana e acondicionado em 30,2 g de gel de sílica, em coluna de 125 mL. Para o fracionamento utilizou-se os solventes hexano, AcOEt e MeOH, puros ou em misturas binárias, de polaridade crescente, de acordo com a Tabela 78, pág. 340. Foram obtidas 68 frações de 10 mL cada, que após monitoramento por CCD foram reunidas conforme seus Rfs. As frações 21-25, resultantes da eluição com hexano/AcOEt 1:1, apresentaram-se sob a forma de um sólido branco e foram reunidas, fornecendo 70,1 mg de material. Este foi purificado com acetona, fornecendo 19,2 mg de uma substância pura, com ponto de fusão na faixa de 117,7-120,0 °C, codificada de EBA-8. A determinação estrutural e os dados físicos desse metabólito secundário, encontram-se descritos nas págs. 192 e 369, respectivamente.

Verificou-se também que a água mãe proveniente das frações 21-25, após análise em CCD, revelou a presença do constituinte químico EBA-3, item 4.5.2.4, pág. 335.

Tabela 77. Dados referentes ao fracionamento cromatográfico do extrato hexânico das raízes (EBH-R).

Eluente	Concentração (%)	Frações (50 mL)
Éter de petróleo	100	1-6
Éter de petróleo/AcOEt	90:10	7-20*
Éter de petróleo/AcOEt	80:20	21-30
Éter de petróleo/AcOEt	70:30	31-40
Éter de petróleo/AcOEt	60:40	41-47
Éter de petróleo/AcOEt	50:50	48-54
Éter de petróleo/AcOEt	30:70	55-61
AcOEt	100	62-68
MeOH	100	69-74

*Frações contendo a substância EBA-7

Tabela 78. Dados referentes ao fracionamento cromatográfico das frações 14-22.

Eluente	Concentração (%)	Fração (10 mL)
Hexano	100	1-7
Hexano/AcOEt	90:10	8-28*/**
Hexano/AcOEt	80:20	29-38
Hexano/AcOEt	70:30	39-43
Hexano/AcOEt	60:40	44-48
Hexano/AcOEt	50:50	49-58
AcOEt	100	59-64
MeOH	100	65-68

*Frações contendo a substância EBA-8 **Frações contendo a substância EBA-3

4.5.5 Fracionamento do extrato EtOH das raízes (EBE-R) de *E. ballotaefolium*

O extrato EtOH das raízes (EBH-R, 16,1 g) foi reunido a 22,6 g de gel de sílica, pulverizado em gral de porcelana e cromatografado sobre 34,0 g de gel de sílica em coluna de 500 mL. A eluição foi realizada com CH₂Cl₂, AcOEt, acetona e MeOH, resultando nas frações indicadas na Tabela 79, representada abaixo.

Tabela 79. Dados referente ao fracionamento cromatográfico do extrato EtOH das raízes de *E. ballotaefolium*.

Eluente	Sigla	Peso (g)
CH ₂ Cl ₂	EBER.D	1,7
AcOEt	EBER.A	3,4
Acetona	EBER.Ac	3,1
MeOH	EBER.M	0,9

4.5.5.1 Tratamento cromatográfico da fração CH₂Cl₂ (EBER.D) do extrato EtOH das raízes e isolamento do constituinte químico EBA-9 (Fluxograma 6, pág. 342)

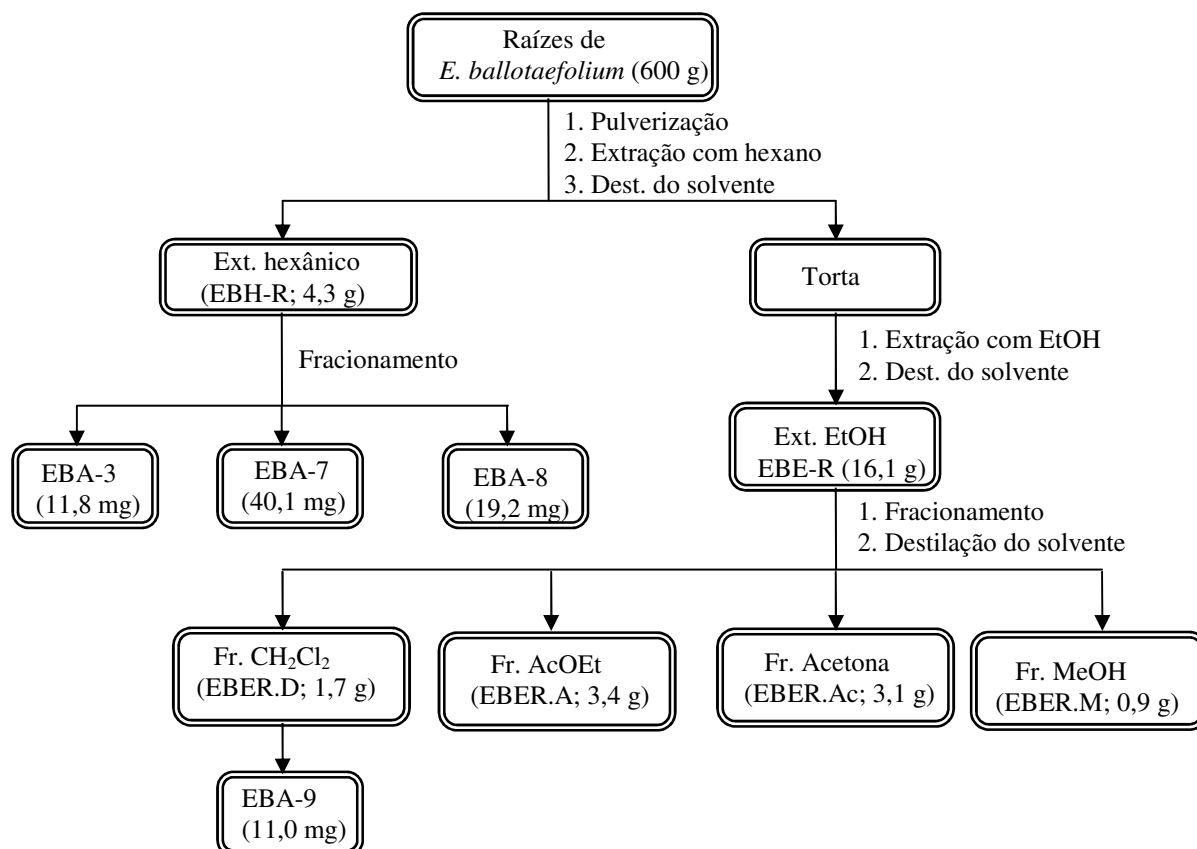
A fração CH₂Cl₂, (EBER.D; 1,7 g) foi misturada com 7,3 g de gel de sílica, pulverizada em gral de porcelana e acondicionada sobre 36,5 g de gel de sílica, em coluna de 125 mL. O fracionamento foi realizado utilizando os solventes hexano, AcOEt, acetona e MeOH, puros ou em misturas binárias, conforme Tabela 80, pág. 342. Foram coletadas 85 frações, de 10 mL, que após análise em CCD foram reunidas com base em seus R_fs. As frações 42-46, obtidas da eluição com hexano-AcOEt 6:4, foram reunidas (58,6 mg) e submetidas a várias colunas em Sephadex LH-20, utilizando uma mistura binária dos solventes acetona/MeOH 1:1, resultando em 11,0 mg de um composto puro em forma de agulhas, com ponto de fusão na faixa de 149,7-151,3 °C, codificado de EBA-9. Seus dados físicos e espectrométricos encontram-se descritos nas pág. 374 e 268, respectivamente.

Tabela 80. Dados referentes ao fracionamento da fração CH₂Cl₂ (EBER.D).

Eluente	Concentração (%)	Fração (10 mL)
Hexano	100	1-5
Hexano/AcOEt	95:5	6-14
Hexano/AcOEt	90:10	15-21
Hexano/AcOEt	80:20	22-28
Hexano/AcOEt	70:30	29-37
Hexano/AcOEt	60:40	38-49*
Hexano/AcOEt	50:50	50-55
Hexano/AcOEt	30:70	56-63
AcOEt	100	64-73
Acetona	100	74-82
MeOH	100	83-85

*Frações contendo a substância EBA-9

Fluxograma 6. Isolamento dos constituintes químicos EBA-3, EBA-7, EBA-8 e EBA-9 a partir dos extratos hexânico e EtOH das raízes de *E. ballotaefolium*.



4.6 ISOLAMENTO DOS CONSTITUINTES NÃO VOLÁTEIS DE *E. betonicaeforme*

4.6.1 Obtenção dos extratos

Parte aérea (2,530 g), flores (790 g) e raízes (600 g) de *E. betonicaeforme* foram trituradas em moinho e secas à temperatura ambiente. Em seguida foram submetidos à extração exaustiva com hexano a frio, seguida de EtOH. As soluções obtidas foram destiladas sob pressão reduzida, resultando nos extratos indicados na Tabela 81, ilustrada abaixo.

Tabela 81. Dados referentes aos diversos extratos obtidos de *E. betonicaeforme*.

	Sigla	Peso (g)	Rend. (%)
Extrato hexânico da parte aérea	EBEH-PA	51,6	2,0
Extrato etanólico da parte aérea	EBEE-PA	75,9	3,0
Extrato hexânico das flores	EBEH-F	16,0	2,0
Extrato etanólico das flores	EBEE-F	82,9	10,5
Extrato hexânico das raízes	EBEH-R	4,6	0,8
Extrato etanólico das raízes	EBEE-R	18,1	3,0

4.6.2 Fracionamento do extrato hexânico da parte aérea (EBEH-PA) de *E. betonicaeforme*

O extrato hexânico da parte aérea (EBEH-PA, 51,6 g) foi misturado a 44,1 g de gel de sílica, pulverizado em gral de porcelana e acondicionado sobre 83,0 g de gel de sílica em coluna de 1000 mL. Os solventes utilizados para o fracionamento cromatográfico foram hexano, CHCl₃ e AcOEt, como representado na Tabela 82, a seguir.

Tabela 82. Dados referentes ao fracionamento cromatográfico do extrato hexânico da parte aérea de *E. betonicaeforme*.

Eluente	Sigla	Peso (g)
Hexano	EBEPA.H	25,3
CHCl ₃	EBEPA.C	21,1
AcOEt	EBEPA.A	2,3

A fração hexânica (EBEPA.H; 25,3 g), foi reunida a 30,2 g de gel de sílica, pulverizada em gral de porcelana e cromatografada sobre 73,2 g de gel de sílica, em coluna de 1000 mL. A eluição foi realizada com os solventes éter de petróleo, hexano, CH₂Cl₂ e AcOEt, obtendo-se após destilação do solvente 11,5, 1,6, 9,2 e 0,1 g, respectivamente.

4.6.2.1 Hidrólise da fração éter de petróleo (Fluxograma 7, pág. 345)

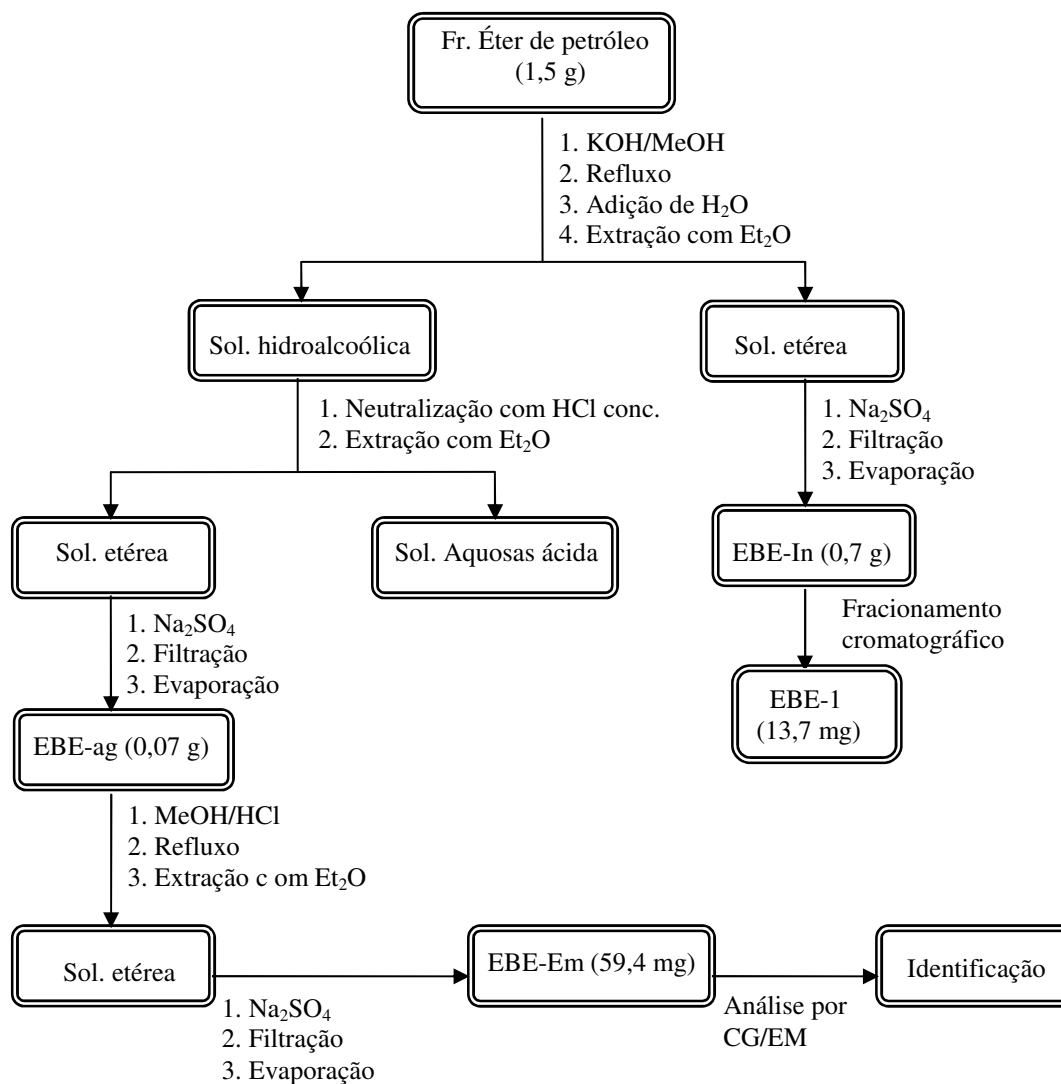
1,5 g da fração éter de petróleo, proveniente da coluna cromatográfica da fração hexânica, foi submetida à hidrólise alcalina segundo o mesmo procedimento utilizado para obtenção dos ácidos graxos livres de *E. ballotaeifolium* pág. 331, item 4.5.2.1. A reação forneceu 0,07 g de ácidos graxos livres, codificados de EBE-ag e 0,7 g de material insaponificável codificado de EBE-In.

4.6.2.2 Obtenção dos ésteres metílicos a partir de EBE-In (Fluxograma 7, pág. 345)

A metilação dos ácidos graxos livres (0,07 g) foi realizada segundo procedimento utilizado na obtenção dos ésteres metílicos de *E. ballotaeifolium* (pág. 332, item 4.5.2.2, fornecendo 59,4 mg do material metilado.

A identificação dos ácidos graxos livres, através dos seus respectivos ésteres metílicos, encontra-se descrita na Tabela 65, pág. 316.

Fluxograma 7. Representação esquemática da metodologia de hidrólise e metilação da fração éter de petróleo, do extrato hexânico da parte aérea de *E. betonicaeforme* e isolamento de EBE-1.



*A substância codificada de EBE-1 foi identificada como um álcool graxo, o qual não foi possível determinar a sua estrutura por falta do espectro de massa.

4.6.2.3 Tratamento cromatográfico da fração CH₂Cl₂ obtida da fração hexânica (EBEPA.H) e isolamento do constituinte químico EBE-2 (Fluxograma 8, pág. 348)

A fração CH₂Cl₂ (9,2 g), obtida da fração hexânica (EBEPA.H), foi misturada com 11,1 g de gel de sílica, pulverizada em gral de porcelana e fracionada sobre 70,6 g de gel de sílica em coluna de 250 mL. A eluição foi realizada com os solventes hexano, AcOEt, e MeOH, puros ou em misturas binárias, conforme Tabela 83, pág. 347. No total foram obtidas 58 frações de 50 mL que após análise em CCD, reuniu-se as que apresentavam o mesmo Rf. As frações 32-36, obtidas da eluição com hexano/AcOEt 10% e 20%, foram recristalizadas com acetona fornecendo 736,3 mg de um sólido branco codificado de EBE-2. Após comparação com substância padrão e obtenção dos dados espectroscópicos este metabólito foi identificado como a substância EBA-1, previamente isolada de *E. ballotaeifolium*, item 4.5.2, pág. 331.

4.6.2.4 Tratamento cromatográfico da fração CHCl₃ (EBEPA.C) do extrato hexânico e isolamento do constituinte químico EBE-3 (Fluxograma 8, pág. 348)

A fração CHCl₃ (EBEPA.C; 21,1 g), foi misturada a 40,0 g de gel sílica, pulverizada em gral de porcelana e submetida a fracionamento cromatográfico sobre 117,0 g de gel de sílica em coluna de 1000 mL. A eluição foi realizada com os solventes hexano, AcOEt, e MeOH, puros ou em misturas binárias. Foram obtidas um total de 94 frações as quais foram monitoradas por CCD. As frações 21-27 (3,72 g), resultado da eluição com hexano/AcOEt 10% e 20%, foram adsorvidas em 8,1 g de gel de sílica e recromatografadas sobre 60 g de gel de sílica em coluna de 250 mL. Os solventes utilizados para a eluição foram os mesmos do fracionamento anterior. Deste processo cromatográfico foram obtidas 57 frações de 10 mL que foram devidamente analisadas por CCD.

As frações 11-17, eluidas com hexano/AcOEt 10% e 20%, foram reunidas resultando em 2,4 g de material o qual foi misturado a 6,6 g de gel de sílica, pulverizado em gral de porcelana e disposto sobre 42,8 g de gel de sílica em coluna de 125 mL. Foram obtidas 41 frações de 10 mL, de acordo com a Tabela 84, pág. 347. A fração 13 (219,7 mg), cuja eluição foi realizada com hexano/AcOEt 10% foi misturada a 1,0 g de gel de sílica e submetida a uma coluna flash sobre 45,0 g de gel de sílica. A mistura binária utilizada para a

elução foi hexano/ CHCl_3 50%. Desta coluna foram obtidas 138 frações de 0,5 mL cada, as quais foram analisadas por CCD. As frações 85-91, depois de reunidas renderam 7,0 mg de um sólido branco, codificado de EBE-3, cuja determinação estrutural e dados físicos encontram-se descritos nas págs. 200 e 369, respectivamente.

Tabela 83. Dados referentes ao fracionamento cromatográfico da fração CH_2Cl_2 (EBEPA.H).

Eluente	Concentração (%)	Frações (50 mL)
Hexano	100	1-24
Hexano/AcOEt	95:15	25-30
Hexano/AcOEt	90:10	31-32*
Hexano/AcOEt	80:20	33-36*
Hexano/AcOEt	70:30	37-41
Hexano/AcOEt	60:40	42-44
Hexano/AcOEt	50:50	45-48
Hexano/AcOEt	30:70	49-50
AcOEt	100	51-56
MeOH	100	57-58

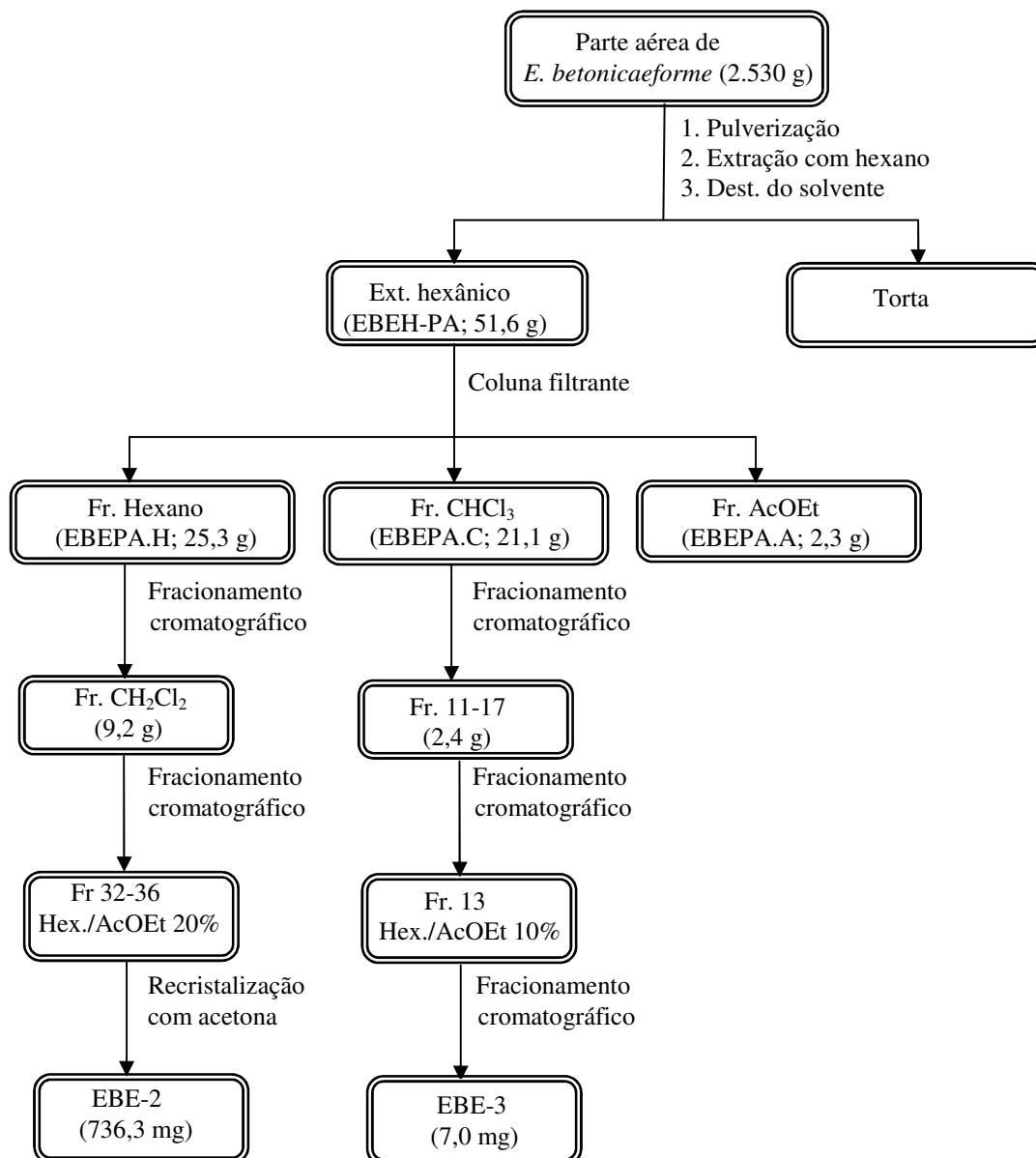
*Frações contendo a substância EBE-2

Tabela 84. Dados referentes ao fracionamento cromatográfico da fração 11-17.

Eluente	Concentração (%)	Frações (10 mL)
Hexano		1-10
Hexano/AcOEt	90:10	11-19*
Hexano/AcOEt	80:20	20-24
Hexano/AcOEt	50:50	25-32
AcOEt	100	33-38
MeOH	100	39-41

*Frações contendo a substância EBE-3

Fluxograma 8. Isolamento dos constituintes químicos EBE-2 e EBE-3, obtidos a partir do extrato hexânico da parte aérea de *E. betonicaeforme*.



4.6.3 Fracionamento cromatográfico do extrato hexânico das flores (EBEH-F) de *E. betonicaeforme* (Fluxograma 9, pág. 356)

O extrato hexânico das flores (EBEH-F; 16,0 g) foi misturado com 64,9 g de gel sílica, pulverizado em gral de porcelana e acondicionado sobre 47,9 g de gel de sílica em coluna de 500 mL. Os solventes utilizados para o processo cromatográfico foram: hexano, AcOEt, e MeOH, puros ou em misturas binárias, obtendo-se as frações sumarizadas na Tabela 85, representada abaixo.

Tabela 85. Dados referentes ao fracionamento cromatográfico do extrato hexânico das flores de *E. betonicaeforme*.

Eluente	Concentração (%)	Peso (g)
Hexano/AcOEt	90:10	9,7
Hexano/AcOEt	80:20	2,6
Hexano/AcOEt	50:50	1,7
MeOH	100	0,4

4.6.3.1 Tratamento cromatográfico da fração hexano/AcOEt 10%, proveniente do extrato hexânico das flores, e isolamento dos constituintes químicos EBE-4 e EBE-5 (Fluxograma 9, pág. 356)

A fração hexano/AcOEt 10% (9,7 g), após análise por CCD, mostrou ser constituída por várias substâncias com diferentes Rfs. Esse material foi misturado a 9,3 g de gel de sílica, pulverizado em gral de porcelana e submetido à coluna flash sobre 134,1 de gel de sílica em coluna de 500 mL. Utilizou-se para a eluição a mistura binária hexano-AcOEt 10%, de onde obteve-se 108 frações de 10 mL cada. Estas foram analisadas por CCD e reunidas de acordo com semelhanças de seus Rfs. A fração 103-106 (270,5 mg) foi misturada a 684,8 mg de gel de sílica, pulverizada em gral de porcelana e submetida a fracionamento sobre 34,8 g de gel de sílica, em coluna de 125 mL. Os solventes utilizados foram hexano e AcOEt, puros ou em misturas binárias. Foram coletadas 82 frações de 10 mL. As frações 35-44, eluídas com hexano/AcOEt 8:2, foram reunidas após processo de comparação por CCD, e como

resultado produziram 248,8 mg de material, que foi misturado a 1,6 g de gel de sílica, pulverizado em gral de porcelana e submetido a um novo processo cromatográfico sobre 23,7 g de gel de sílica em coluna de 125 mL. Os solventes utilizados estão descritos na Tabela 86. Deste processo cromatográfico obteve-se 82 frações, que após análise por CCD, reuniu-se as de mesmo Rf.

As frações de número 44-58, eluidas com hexano/AcOEt 15%, resultaram em 80 mg de uma substância pura. Este material foi isolado sob a forma de uma graxa incolor, codificado de EBE-4, cujos dados físicos e espectrométricos encontram-se descritos nas págs. 372 e 232, respectivamente.

Tabela 86. Dados referentes ao fracionamento cromatográfico da fração 35-44.

Eluente	Concentração	Fração (10 mL)
Hexano	100	1-5
Hexano/AcOEt	95:5	6-18
Hexano/AcOEt	90:10	19-30
Hexano/AcOEt	75:15	31-81*
MeOH	100	78-82

*Frações contendo a substância EBE-4

As frações 107-108 (12,5 mg), provenientes do tratamento cromatográfico da fração hexano-AcOEt 10% (9,7g), foram obtidas na forma de um sólido branco misturado com um líquido amarelado. Estas, após lavadas com acetona, renderam 12,0 mg de uma substância sólida, pura, com ponto de fusão na faixa de 61,4-62,4 °C, codificada de EBE-5. Seus dados físicos e espectrométricos encontram-se descritos nas págs. 375 e 276, respectivamente.

4.6.3.2 Tratamento cromatográfico da fração hexano/AcOEt 20%, do extrato hexânico das flores, e isolamento dos constituintes químico EBE-6 e EBE-7 (Fluxograma 9, pág. 356)

A fração hexano/AcOEt 20% (2,6 g), proveniente do extrato hexânico das flores, foi adsorvida em 3,0 g de gel de sílica, pulverizada em gral de porcelana e submetida a coluna flash sobre 82,3 g de gel de sílica em coluna de 125 mL. A eluição foi realizada com hexano/AcOEt 15%. Desta coluna foram obtidas 230 frações de 5,0 mL, que após analisadas

por CCD, foram reunidas de acordo com semelhança de seus RFs. A fração de número 80-87 (72,7mg) foi misturada a 90,2 mg de gel de sílica, pulverizada em gral de porcelana e submetida a coluna flash sobre 30 g de gel de sílica, utilizando a mistura binária $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 20%. Desta coluna foram obtidas 105 frações, que após análise por CCD reuniu-se as de mesmo Rf. A fração 44-57 (27,0 mg) foi misturada a 0,3 g de gel de sílica, pulverizada em gral de porcelana, acondicionada sobre 7,8 g de gel de sílica em coluna de 50 mL e submetida a mais um processo cromatográfico em coluna flash. Utilizou-se como eluente a mistura binária hexano/AcOEt 15%. Desta coluna foram obtidas 94 frações. As frações 39-53, após análise por CCD, foram reunidas resultando em 13,2 mg de um sólido branco, com ponto de fusão na faixa de 154,4-155,0 °C, codificado de EBE-6. A determinação estrutural e os dados físicos dessa substância encontram-se descritos nas págs. 303 e 377, respectivamente.

As frações 196-213 (302,5 mg), obtidas da fração hexano/AcOEt 20%, do extrato hexânico das flores, foram adsorvidas em 1,5 g de gel de sílica, pulverizadas em gral de porcelana e acondicionadas sobre 16,2 g de gel de sílica em coluna de 125 mL, utilizando os solventes hexano, AcOEt e MeOH puros ou em misturas binárias, de acordo com a Tabela 87, pág. 352. Foram obtidas 94 frações. As frações 35-44 resultantes da eluição com hexano/AcOEt 30%, foram reunidas após análise por CCD, obtendo-se 90 mg de material. Este foi misturado a 0,6 g de gel de sílica, pulverizado em gral de porcelana e cromatografado sobre 30,3 g de gel de sílica em coluna de 50 mL. Desta coluna foram obtidas 80 frações. As frações 39-54, eluídas com hexano/AcOEt 20%, foram reunidas após processo de comparação por CCD, e como resultado produziram 37,5 mg de material. Este, foi adsorvido em 0,6 g de gel de sílica, pulverizado em gral de porcelana e submetido a mais um processo cromatográfico sobre 28,9 g de gel de sílica em coluna de 50 mL. Deste processo cromatográfico obteve-se 94 frações. As frações 56-62, resultantes da eluição com hexano/AcOEt 50%, após análise por CCD, foram reunidas resultando em 5,8 mg de um material em forma de uma graxa incolor, codificado de EBE-7, cuja determinação estrutural e dados físicos encontram-se descritos nas págs. 244 e 373, respectivamente.

Tabela 87. Dados referentes ao fracionamento das frações 196-213.

Eluente	Concentração	Fração (0,5 mL)
Hexano	100	1-5
Hexano/AcOEt	90:10	6-15
Hexano/AcOEt	80:20	16-26
Hexano/AcOEt	70:30	27-48*
Hexano/AcOEt	50:50	49-61
Hexano/AcOEt	30:70	62-71
AcOEt	100	72-84
MeOH	100	85-94

*Frações contendo a substância EBE-7

4.6.3.3 Tratamento cromatográfico da fração Hexano/AcOEt 50% do extrato hexânico das flores e isolamento dos constituintes químicos EBE-8 e EBE-9 (Fluxograma 9, pág. 356)

A fração hexano/AcOEt 50% (1,7 g), obtida da coluna filtrante do extrato hexânico das flores, foi adsorvida em 2,3 g de gel de sílica, pulverizada em gral de porcelana e submetida a uma coluna flash sobre 82,3 g de gel de sílica em coluna de 125 mL. Para a eluição foi utilizada a mistura binária $\text{CHCl}_3/\text{AcOEt}$ 10 %. Foram obtidas 230 frações de 10 mL cada. As frações 65-72 foram reunidas após comparação por CCD, obtendo-se 64,5 mg de material. Este material foi misturado a 922,7 mg de gel de sílica, pulverizado em grau de porcelana e submetido a uma nova coluna flash sobre 46,5 g de gel de sílica, utilizando a mesma mistura binária da coluna anterior. Desta coluna foram obtidas 88 frações de 0,5 mL cada. As frações 53-56, foram reunidas após processo de comparação por CCD, resultando em 16,3 mg de uma substância pura, obtida na forma de um sólido cristalino, com ponto de fusão na faixa de 164,2-164,7 °C, codificada de EBE-8. Os dados físicos deste metabólito bem como sua determinação estrutural encontram-se descritos nas págs. 373 e 251, respectivamente.

As frações 89-143, provenientes da coluna flash da fração hexano/AcOEt 50%, após análise por CCD, mostraram-se homogêneas e foram reunidas, fornecendo 163,1 mg de material. Este foi misturado a 1,5 g de gel de sílica, pulverizado em grau de porcelana e submetido a mais um processo cromatográfico em coluna flash de 125 mL sobre 40 g de gel de sílica. Utilizou-se como eluente a mistura binária CHCl₃-AcOEt 10%. Deste processo cromatográfico obteve-se 77 frações de 10 mL cada. As frações 50-53, foram reunidas após análise por CCD e o material resultante (48,0 mg) foi misturado a 142 mg de gel de sílica, pulverizado em grau de porcelana e novamente submetido a coluna flash sobre 0,6 g de gel de sílica em coluna de 125 mL, utilizando o mesmo eluente da coluna anterior. Desta coluna foram obtidas 77 frações. As frações 33-41, após análise por CCD, foram reunidas de acordo com seus R_fs, resultando em 21,8 mg de um sólido branco, com ponto fusão na faixa de 69,8-70,0 °C, codificado de EBE-9. Seus dados físicos e espectrométricos encontram-se descritos nas págs. 374 e 260.

4.6.4 Partição do extrato EtOH das flores (EBEE-F) de *E. betonicaeforme* (Fluxograma 9, pág. 356)

O extrato EtOH das flores (EBEE-F; 82,9 g) foi submetido a um processo de partição, onde o material foi dissolvido na mistura MeOH/H₂O (7:3). A solução hidrometanólica foi extraída 5 vezes consecutivas com 100 mL dos solventes CH₂Cl₂, AcOEt e n-BuOH, um de cada vez, obedecendo a ordem de polaridade. As frações obtidas para cada solvente, foram reunidas, secas com sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄), filtradas e concentradas sob pressão reduzida, fornecendo as frações indicadas na Tabela 88, representada abaixo .

Tabela 88. Dados referentes ao fracionamento cromatográfico do extrato EtOH das flores de *E. betonicaeforme*.

Eluente	Sigla	Peso (g)
CH ₂ Cl ₂	EBEF.C	24,2
AcOEt	EBEF.A	6,7
n-BuOH	EBEF.M	4,3
Resíduo	-	22,6

4.6.4.1 Tratamento cromatográfico da fração CH₂Cl₂ (EBEF.C) e isolamento dos constituintes químicos EBE-10, EBE-11 e EBE-12 (Fluxograma 9, pág. 356)

A fração CH₂Cl₂ (EBEF.C; 24,2 g), obtida da coluna filtrante do extrato EtOH das flores, foi misturada a 21,4 g de gel de sílica, pulverizada em gral de porcelana e acondicionada sobre 90,6 g de gel de sílica em coluna de 1000 mL. A eluição foi realizada com os solventes hexano e AcOEt, puros ou em misturas binárias originando as seguintes frações: hexano/AcOEt 25% (4,0 g), hexano/AcOEt 50% (1,1 g), hexano/AcOEt 75% (2,2 g) e AcOEt 100% (3,4 g).

A fração hexano/AcOEt 25% (4,0 g), após análise por CCD, utilizando padrões das substâncias isoladas, mostrou conter apenas uma substância de R_f diferente daquelas já obtidas, justificando um novo tratamento cromatográfico. O material foi misturado a 15,0 g de gel de sílica, pulverizado em gral de porcelana e cromatografado sobre 130,2 g de gel de sílica em coluna de 250 mL. A eluição foi realizada com os solventes hexano, AcOEt e MeOH, puros ou em misturas binárias de acordo com a Tabela 89, pág. 355. Foram obtidas 64 frações de 50 mL cada, que após analisadas por CCD foram reunidas de acordo com a semelhança de seus R_fs. As frações 8 a 13, cuja eluição foi realizada com hexano/AcOEt 10%, foram submetidas a sucessivos fracionamentos cromatográficos, de onde obteve-se um sólido branco que após análise por CCD e dados espectroscópicos, foi caracterizado como a substância codificada de EBE-2, previamente isolada da parte aérea.

As frações 40 a 42, obtidas da eluição com hexano/AcOEt 30%, apresentaram-se sob a forma de um sólido amarelo envolto em um líquido viscoso. Estas foram lavadas com CHCl₃ resultando em 3,0 mg de um sólido amarelo, com ponto de fusão na faixa de 195,7-196,1 °C, codificado de EBE-10. A determinação estrutural e os dados físicos desse metabólito encontram-se descritos nas págs. 210 e 370, respectivamente.

Tabela 89. Dados referentes ao fracionamento cromatográfico da fração hexano/AcOEt 25%.

Eluente	Concentração	Fração (50 mL)
Hexano/AcOEt	90:10	1-13*
Hexano/AcOEt	80:20	14-32
Hexano/AcOEt	70:30	33-43**
Hexano/AcOEt	50:50	44-49
AcOEt	100	50-55
MeOH	100	56-64

*Frações contendo a substância EBE-2 **Frações contendo a substância EBE-10

A fração hexano/AcOEt 50% (1,1 g), foi misturada a 6,8 g de gel de sílica, pulverizada em gral de porcelana e submetida a fracionamento cromatográfico sobre 75,6 g de gel de sílica em coluna flash de 250 mL com os solventes CHCl_3 , AcOEt e MeOH, puros ou em misturas binárias, como descrito na Tabela 90, pág. 356. Foram coletadas 200 frações de 10 mL cada. A análise em CCD permitiu reunir as frações que apresentaram o mesmo Rf. As frações 48 a 80, obtidas da mistura binária $\text{CHCl}_3/\text{AcOEt}$ 20%, foram reunidas após análise por CCD resultando em 0,9 g de material. Este foi submetido a uma coluna em Sephadex LH-20 utilizando a mistura de solventes $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 50%. Foram obtidas 66 frações de 10 mL cada. As frações de número 61-62, após análise em CCD, foram reunidas resultando em 4,2 mg de um sólido de cor amarela, codificado de EBE-11. Após comparação com substância padrão e obtenção dos dados espectroscópicos este metabólito foi identificado como a substância EBA-4, previamente isolada de *E. ballotaefolium*, item 4.5.3.1, pág. 336.

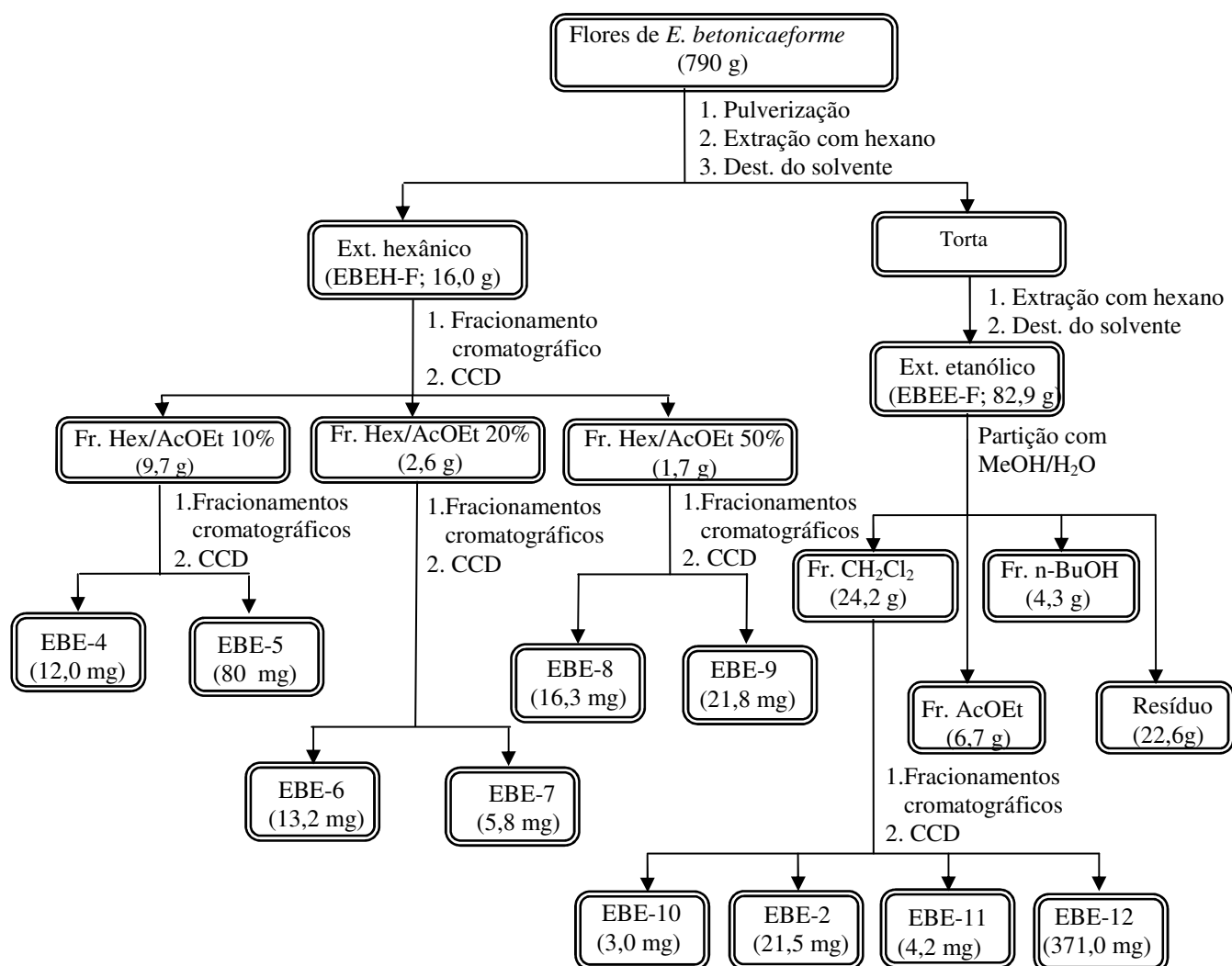
As frações 133-176, obtidas das eluições com $\text{CHCl}_3/\text{AcOEt}$ 20% e AcOEt 100%, foram reunidas e lavadas com CHCl_3 , resultando em 371,4 mg de um material sólido, de cor amarela, com ponto de fusão na faixa de 252,8-253,4 °C, codificado de EBE-12. Seus dados espectrométricos e físicos encontram-se nas págs. 218 e 371, respectivamente.

Tabela 90. Dados referentes ao fracionamento cromatográfico da fração hexano/AcOEt 50%.

Eluente	Concentração	Fração (10 mL)
CHCl ₃ /AcOEt	80:20	1-164*/**
AcOEt	100	165-196*
MeOH	100	197-200

*Frações contendo a substância EBE-11 **Frações contendo a substância EBE-12

Fluxograma 9. Isolamento dos constituintes químicos EBE-2, EBE-4, EBE-5, EBE-6, EBE-7, EBE-8, EBE-9, EBE-10, EBE-11, e EBE-12, obtidos dos extratos hexânico e etanólico das flores de *E. betonicaeforme*.



4.6.5 Fracionamento do extrato hexânico das raízes (EBEH-R) de *E. betonicaeforme* e isolamento do constituinte químico EBE-13 (Fluxograma 10, pág. 360)

O extrato hexânico das raízes (EBEH-R, 4,6 g) foi reunido a 6,3 g de gel de sílica, pulverizado em gral de porcelana e tratado sobre 25,2 g de gel de sílica em coluna de 250 mL. Os solventes utilizados para o fracionamento cromatográfico foram hexano, CH₂Cl₂, e AcOEt, puros ou em mistura binária, de acordo com a Tabela 91, representada abaixo.

Tabela 91. Dados referentes ao fracionamento cromatográfico do extrato hexânico das raízes de *E. betonicaeforme*.

Eluente	Sigla	Peso (mg)
Hexano	EBER.H	55,8
hexano/CH ₂ Cl ₂ 50%	EBER.HD	1.600,0
CH ₂ Cl ₂	EBER.D	756,8
AcOEt	EBER.A	403,6

A fração hexano/CH₂Cl₂ 50% (EBER.HD; 1,6 g) apresentou-se sob a forma de um sólido misturado com um líquido amarelo. Este foi lavado com MeOH, seguido de hexano, obtendo-se 30,0 mg de um sólido branco, codificado de EBE-13. A comparação por CCD utilizando composto padrão, possibilitou identificar esta substância como a mistura dos esteróides sitosterol e estigmasterol, previamente isolada do extrato hexânico das partes aéreas de *E. ballotaefolium*, item 4.5.2.4, pág. 335.

4.6.6 Fracionamento do extrato EtOH das raízes (EBE-R) de *E. betonicaeforme* (Fluxograma 10, pág. 360)

O extrato EtOH das raízes (EBE-R, 18,1 g) foi misturado com 21,9 g de gel de sílica, pulverizado em gral de porcelana e acondicionado sobre 38,8 g de gel de sílica, utilizando coluna de 500 mL. A eluição foi realizada com os solventes hexano, AcOEt, acetona e MeOH, puros ou em misturas binárias, como segue na Tabela 92, pág. 358.

Tabela 92. Dados referentes ao fracionamento cromatográfico do extrato EtOH das raízes de *E. betonicaeforme*.

Eluente	Concentração	Peso (g)
Hexano/AcOEt 20%	80:20	2,7
Hexano/AcOEt 40%	60:40	1,6
Hexano/AcOEt 60%	40:60	0,7
Hexano/AcOEt 80%	20:80	0,6
AcOEt	100	0,1
Acetona	100	0,6
MeOH	100	0,6

4.6.6.1 Tratamento cromatográfico da fração Hexano/AcOEt 20% do extrato EtOH das raízes e isolamento do constituinte químico EBE-14 (Fluxograma 10, pág. 360)

A fração hexano/AcOEt 20% (2,7 g), obtida da coluna filtrante do extrato EtOH das raízes, foi reunida a 3,2 g de gel de sílica, pulverizada em gral de porcelana e fracionada sobre 37,7 g de gel de sílica em coluna de 250 mL. Os solventes utilizados para a eluição foram hexano, AcOEt e MeOH, puros ou em mistura binárias. Desta coluna foram obtidas 30 frações de 50 mL cada, que após comparação por CCD reuniu-se as que apresentaram o mesmo Rf. As frações 9-13 (485,6 mg), obtidas com a mistura de solventes hexano/AcOEt 20%, foram misturadas a 0,66 g de gel de sílica, pulverizadas em gral de porcelana e submetidas a uma nova coluna cromatográfica sobre 13,8 g de gel de sílica em coluna de 50 mL. A eluição foi realizada com os mesmos solventes da coluna anterior. Desta coluna obteve-se 102 frações de 10 mL. As frações 28-33 (97,8 mg), após análise por CCD, despertaram interesse por apresentar material relativamente fácil de ser purificado. Este foi reunido a 0,2 g de gel de sílica, pulverizado em gral de porcelana e submetido a fracionamento cromatográfico sobre 3,8 g de gel de sílica, em coluna de 50 mL. Desta coluna obteve-se 80 frações de 10 mL, que após análise por CCD, foram reunidas de acordo com semelhanças de seus Rfs. As frações 23-50 (62 mg), eluídas com hexano/AcOEt 5% e 10%, foram misturadas a 120 mg de gel de sílica, pulverizadas em gral de porcelana e fracionadas sobre 3,1 g de gel de sílica em coluna de 50 mL. A eluição foi realizada com os solventes hexano e AcOEt puros ou em misturas binárias, de acordo com a Tabela 93, pág. 359. Foram

obtidas 196 frações de 5,0 mL cada. As frações de número 84-189 foram reunidas após análise por CCD, obtendo-se 42 mg de um óleo amarelo, codificado de EBE-14, com pureza satisfatória. Seus dados físicos e espectrométricos encontram-se descritos nos págs. 376 e 287, respectivamente.

Tabela 93. Dados referentes ao fracionamento das frações 23-50.

Eluente	Concentração	Fração (0,5 mL)
Hexano	100	1-10
Hexano/AcOEt 2%	98:2	11-154*
Hexano/AcOEt 4%	96:4	155-173*
Hexano/AcOEt 6%	96:6	174-184*
Hexano/AcOEt 10%	90:10	185-189*
Hexano/AcOEt 20%	80:20	190-192
AcOEt	100	193-196

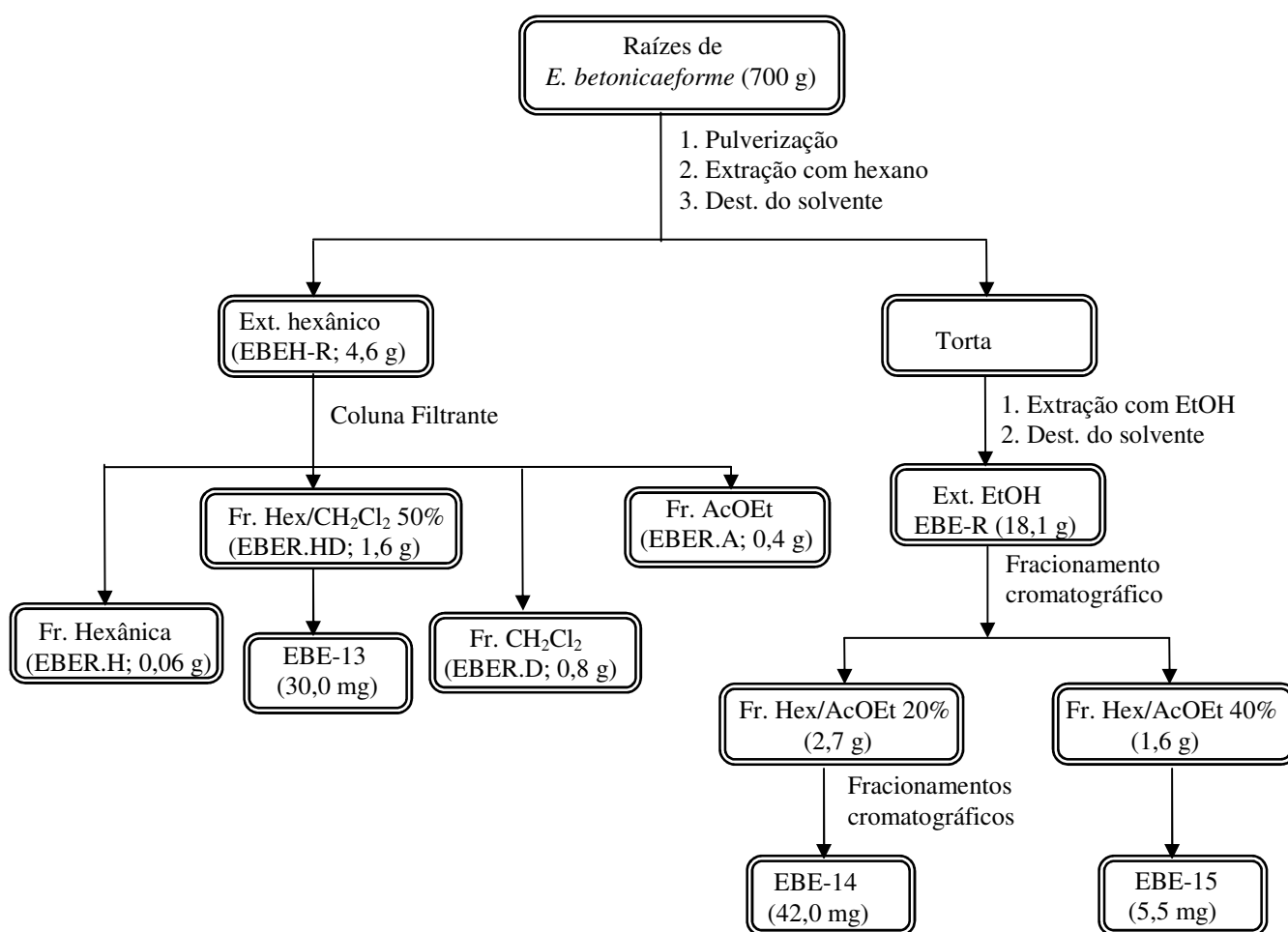
*Frações contendo a substância EBE-14

4.6.6.2 Tratamento cromatográfico da fração Hexano/AcOEt 40% do extrato EtOH das raízes e isolamento do constituinte químico EBE-15 (Fluxograma 10, pág. 360)

A fração hexano/AcOEt 40% (1,6 g), obtida do fracionamento do extrato EtOH das raízes, foi combinada com 2,7 g de gel de sílica, pulverizada em gral de porcelana e fracionada sobre 29,4 g de gel de sílica em coluna de 125 mL. Os solventes utilizados para o desenvolvimento do processo cromatográfico foram hexano, AcOEt e MeOH, puros ou em mistura binária, sendo obtidas 62 frações de 50 mL. Estas, após comparação por CCD foram reunidas baseado na semelhança dos seus R_fs. As frações 29-34 (244,0 mg), resultantes da eluição com hexano/AcOEt 40% e 50%, foram misturadas a 0,6 g de gel de sílica, pulverizadas em gral de porcelana e dispostas sobre 16,0 g de gel de sílica em coluna de 50 mL. O fracionamento cromatográfico foi realizado com os solvente hexano, AcOEt e MeOH, puros ou em misturas binárias. Desta coluna foram obtidas 106 frações. As frações 61-67 após análise por CCD foram reunidas (65,8 mg) e submetidas a uma coluna em Sephadex LH-20 utilizando a mistura binária CH₂Cl₂/MeOH 50%. Desta coluna foram obtidas 78 frações de 0,5 mL cada. As frações de número 88-89 foram reunidas após análise por CCD, onde se

obteve 5,5 mg de um sólido amarelo, codificado de EBE-15. A comparação por CCD com substâncias padrões isoladas anteriormente, permitiu identificar esta substância como um flavonóide previamente isolado dos extratos EtOH da parte aérea de *E. ballotaefolium* (EBA-5), item 4.5.3.1, pág. 336 e flores de *E. betonicaeforme* (EBE-11) item 4.6.4.1, pág. 354.

Fluxograma 10. Isolamento de EBE-11, EBE-13 e EBE-14 a partir dos extratos hexânico e etanólico das raízes de *E. betonicaeforme*.



4.7 OBTENÇÃO DE DERIVADOS

4.7.1 Reação de epoxidação de EBE-4

A uma solução de 0,03 g de EBE-4 em CH_2Cl_2 (5 mL), imersa em banho de gelo e sob agitação magnética, foi adicionado gota a gota, uma solução de 0,02 g de ácido *m*-cloroperbenzóico (*m*-CPBA) em 5 mL de CH_2Cl_2 . A mistura reacional foi agitada e a temperatura mantida a 0°C. Após um período de 4 horas, a mistura reacional foi analisada por CCD, revelando que o material de partida, não tinha sido totalmente consumido. Adicionou-se mais 0,02 g do ácido ao balão e a reação prosseguiu por mais 24 horas, quando observou-se o desaparecimento completo do material de partida. À mistura reacional foi adicionado 6 mL de nitrito de sódio (NaNO_2) para neutralização de peróxidos ocasionalmente formados, e em seguida extraída com solução de NaHCO_3 15% (2 x 6 mL). A fase orgânica obtida foi filtrada e concentrada sob pressão reduzida, fornecendo 30 mg de um sólido branco, codificado de EBEP-4. A análise dos dados espectroscópicos possibilitou a identificação deste composto como o produto da epoxidação do diterpeno EBE-4. Seus dados físicos e espectrométricos encontram-se descritos nas págs. 372 e 241.

4.7.2 Reação de epoxidação de EBA-1

A uma solução de 0,15 g de EBA-1 em CH_2Cl_2 (15 mL), imersa em banho de gelo e sob agitação magnética, foi adicionado gota a gota, uma solução de 0,23 g de ácido *m*-cloroperbenzóico (*m*-CPBA) em 15 mL de CH_2Cl_2 . A mistura reacional foi agitada e a temperatura mantida a 0°C. A reação foi monitorada por CCD até o desaparecimento completo do material de partida. Após um período de 24 horas, a mistura reacional foi extraída com solução de NaHCO_3 15% (2 x 10 mL), e em seguida com água destilada (1 x 10 mL). A fase orgânica obtida, após tratamento com solução saturada de NaHCO_3 , foi seca com Na_2SO_4 anidro, filtrada e concentrada sob pressão reduzida, fornecendo 86 mg de um sólido branco, codificado de EBA1-E, cujos dados físicos e espectrométricos encontram-se descritos nas págs. 366 e 174, respectivamente.

4.7.3 Reação de ozonólise de EBA-1

A uma solução de 104,0 mg de EBA-1 em CH_2Cl_2 (10 mL), foi submetida a um fluxo de ozônio e o sistema resfriado a $-60\text{ }^\circ\text{C}$ (banho de CHCl_3/N_3 líquido), seguido de borbulhamento com O_3 e mantido sob agitação por 40 min, com fluxo de O_3 de 50 L/min. Retirou-se o banho de CHCl_3/N_3 líquido e adicionou-se ao balão 2 mL de ácido acético glacial e 1 g de zinco em pó. A mistura foi mantida sob agitação por uma hora, filtrada e extraída com uma solução saturada de NaHCO_3 (2 x 8 mL) e em seguida lavada com H_2O (2 x 5 mL). A fase orgânica obtida foi seca com Na_2SO_4 anidro, filtrada e concentrada sob pressão reduzida, fornecendo 123,6 mg de material ozonizado impuro. Este produto foi misturado a 130 mg de gel de sílica, pulverizados em gral de porcelana e acondicionados sob 13,8 g de gel de sílica em coluna flash de 125 mL. A eluição foi realizada com a mistura binária hexano-AcOEt 10%. Foram coletadas 132 frações de 2,5 mL cada, as quais foram monitoradas por CCD e reunidas conforme semelhança de Rf. As frações 30-36, mostraram-se homogêneas em CCD e após reunião resultaram em 5,4 mg de um sólido branco, com ponto de fusão na faixa de $232,4\text{-}232,6\text{ }^\circ\text{C}$, codificado de EBA1-O. A determinação estrutural bem como os dados físicos desta substância encontram-se descritos nas págs. 175 e 367, respectivamente.

4.7.4 Reação de Hidrogenação catalítica de EBA-1

A uma solução de 50,1 mg de EBA-1 em THF (10 mL), foi adicionado ródio em quantidades catalíticas, e a suspensão resultante agitada por um período de 24 horas. O material foi submetido à filtração em celite, utilizando CHCl_3 como eluente. Após a evaporação do solvente obteve-se 60,3 mg de um sólido branco, solúvel em CHCl_3 . A análise dos dados espectroscópicos possibilitou a identificação deste composto como sendo uma mistura constituída do triterpeno acetato de taraxasterila e do produto isomerizado.

Novamente com o objetivo de obter o produto hidrogenado, 100,0 mg de EBA-1 foram dissolvidas em THF (10 mL) e submetidas a hidrogenação, utilizando o mesmo catalisador citado anteriormente, por um período de 48 horas. O desenvolvimento da reação foi monitorado por CCD e o produto bruto, submetido à coluna cromatográfica sobre 7,2 g de gel de sílica, em coluna de 125 mL. A eluição foi realizada com os solventes, hexano, CHCl_3

e AcOEt, puros ou em misturas binárias. Foram obtidas 16 frações de 5 mL cada. Estas frações após comparação por CCD foram reunidas conforme semelhança por Rf. A fração 7, eluída com hexano/CHCl₃ 50%, resultou em 22,1 mg de um sólido branco. A análise dos dados espectroscópicos possibilitou a identificação deste composto como sendo o produto isomerizado do triterpeno acetato de taraxasterila. Seus dados físicos e espectrométricos encontram-se descritos nas págs. 365 e 167, respectivamente.

Uma nova solução de EBA-1 (50,0 mg) em THF (10 mL), foi submetida à hidrogenação com ródio e a suspensão resultante agitada por um período de 24 horas desta vez sob pressão de 2,9 atm. Após esse período, retirou-se uma alíquota do material que foi submetida à análise por CCD, seguida de teste com uma solução de Br₂ em CCl₄, revelando teste positivo para dupla ligação. Em seguida, a reação foi continuada por mais 48 horas sob pressão de 4 psi. Ao término da reação, o material obtido foi sujeito à coluna cromatográfica sob 10,2 g de gel de sílica em coluna de 125 mL. A eluição foi realizada com os solventes CHCl₃ e MeOH na forma pura. Foram obtidas 42 frações de 5 mL cada. As frações 5-6, obtidas por eluição com CHCl₃, após análise por CCD, mostraram-se homogêneas e foram reunidas resultando em 28,0 mg de um sólido branco, com ponto de fusão na faixa de 240,3-241,0 °C, codificado de EBA1-H. A análise dos dados espectroscópicos possibilitou a identificação deste composto como sendo o produto de hidrogenação do triterpeno acetato de taraxasterila, cuja determinação estrutural e dados físicos encontram-se descritos nas págs. 173 e 366, respectivamente.

5. CONCLUSÕES

Os óleos essenciais de nove espécies vegetais pertencentes à família Asteraceae foram investigados, resultando na identificação de 79 constituintes, sendo, na sua grande maioria, terpenóides. O óleo essencial de *B. trinervis* apresentou moderada atividade antimicrobiana; os óleos de *E. betonicaeforme* e dois de seus principais constituintes demonstraram significativa atividade larvicida contra o *Aedes aegypti*, enquanto, os óleos essenciais de *P. apodocephala* e *P. oligocephala*, mostraram efeitos larvicida e nematicida.

A análise dos ácidos graxos, obtidos a partir das frações éter de petróleo, dos extratos hexânicos da parte aérea de *E. ballotaefolium* e *E. betonicaeforme*, mostrou um elevado teor de ácido palmítico para as duas espécies.

A prospecção química dos extratos hexânico e etanólico das espécies de *Eupatorium* mencionadas acima resultou no isolamento e caracterização de 24 constituintes químicos diferentes, pertencentes a várias classes de metabólitos secundários comuns ao gênero. Para a espécie *E. betonicaeforme* isolou-se 17 substâncias: 2 diterpenos de esqueleto caurânio, 2 lactonas (1 sesquiterpênica e a outra de cadeia longa), 3 flavonóides, 2 cromonas, 1 cetona aromática, 3 triterpenos, 3 esteróides e 1 ácido graxo. De *E. ballotaefolium* foram isolados 11 substâncias representadas por 4 triterpenos, 2 flavonóides, 1 cumarina e 4 esteróides. Dois dos metabólitos secundários, o flavonóide nepetina e o triterpeno acetato de taraxasterila, foram isolados em ambas as espécies e em teores significativos.

O potencial citotóxico dos flavonóides nepetina e quercetina glicosilada, e da lactona sesquiterpênica 8 β -angeloiloxi-9 β ,10 β -di-hidroxi-1-oxo-germacra-4E,11(13)dien-12,6 α -olido foi avaliado frente a um painel de cinco linhagens tumorais: leucemia, câncer de mama, câncer de colo e câncer de útero. Os resultados dos bioensaios revelaram que apenas a lactona mostrou atividade significativa, corroborando com a literatura. Desta forma, nossos resultados corroboram com aqueles descritos na literatura.

Conforme mencionado na introdução, este trabalho foi desenvolvido a partir de um projeto de pesquisa. Além desta contribuição planeja-se dar continuidade ao projeto investigando-se a composição química volátil e não-volátil de plantas, principalmente da família Asteraceae.

6. CONSTANTES FÍSICAS E DADOS ESPECTROMÉTRICOS

6.1 Triterpenos

6.1.1 EBA-1

F.M.: C₃₂H₅₂O₂

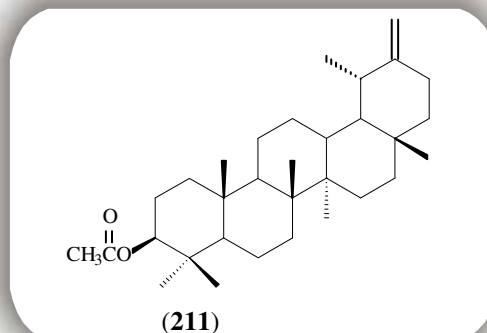
P.M.: 468 daltons

Ponto de fusão: 220,0-221,0 °C

Ponto de fusão Lit: 257-259,0 °C

Aspecto: sólido branco amorfo

Rotação ótica: $[\alpha]_D^{20} +1,18$ ($c = 0,05$, CHCl₃)



3β-Acetoxy-18αH,19α-urs-20(30)-eno
(Acetato de taraxasterila)

Espectrometria na região do IV (KBr, cm⁻¹): 2941; 1732; 1667; 1592; 1530; 1448; 1373; 1245; 1026; 978; 878; 756.

Espectrometria de massa (70 eV) m/z (%): 43, 69, 81, 95, 107, 121, 135, 147, 161, 175, 189, 203, 218, 249, 468.

Espectroscopia de RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃): Tabela 29, pág. 167.

6.1.2 EBA-1a

F.M.: C₃₂H₅₂O₂

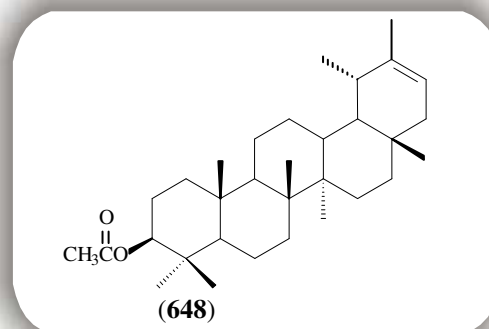
P.M.: 468 daltons

Ponto de fusão: 194,7-196,0 °C

Ponto de fusão Lit: 228 °C

Aspecto: sólido branco amorfo

Rotação ótica: $[\alpha]_D^{20} +40$ ($c = 0,05$, CHCl₃)



3β-Acetoxy-18αH,19α-urs-20-eno
(Pseudoacetato de taraxasterila)

Espectroscopia de RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃): Tabela 29, pág. 167.

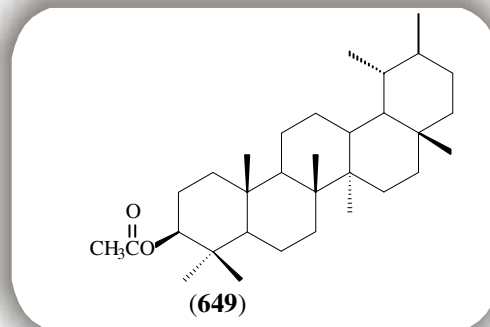
6.1.3 EBA1-H

F.M.: C₃₂H₅₄O₂

P.M.: 470 daltons

Ponto de fusão: 240,3-241,0 °C

Aspecto: sólido branco amorfo

Rotação ótica: $[\alpha]_D^{20} +37$ ($c = 0,05$, CHCl₃)

3β-Acetoxy-18αH,19α-ursano

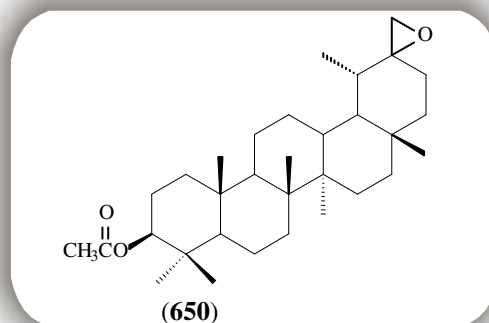
Espectrometria na região do IV (KBr, cm⁻¹): 2949, 1741, 1584, 1461, 1371, 1243, 1031, 981.Espectroscopia de RMN¹³C (125 MHz, CDCl₃): Tabela 30, pág. 176.

6.1.4 EBA1-E

F.M.: C₃₂H₅₄O₃

P.M.: 470 daltons

Aspecto: sólido branco amorfo



Acetato de taraxa-20α,30α-óxido-3β-il

Espectrometria na região do IV (KBr, cm⁻¹): 2945, 2876, 1731, 1689, 1459, 1378, 1247, 1118, 1028, 979, 756.Espectroscopia de RMN¹³C (125 MHz, CDCl₃): Tabela 30, pág. 176.

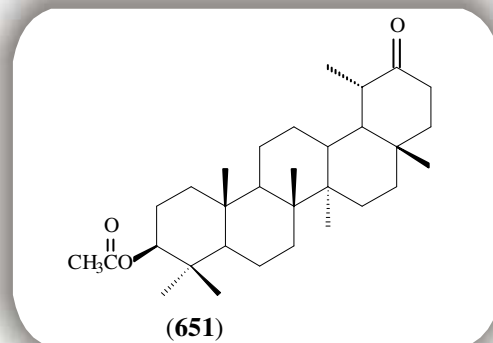
6.1.5 EBA1-O

F.M.: C₃₁H₅₁O₃

P.M.: 470 daltons

Ponto de fusão: 232,4-232,6 °C

Aspecto: sólido amarelado amorfo

Rotação ótica: $[\alpha]_D^{20} +53$ ($c = 0,05$, CHCl₃)

Acetato de taraxa-20-oxo-3β-il

Espectrometria na região do IV (KBr, cm⁻¹): 2929; 2856; 1734; 1705; 1458; 1380; 1249; 1035; 912; 532; 470.

Espectroscopia de RMN¹³C (125 MHz, CDCl₃): Tabela 30, pág. 176.

6.1.6 EBA-2

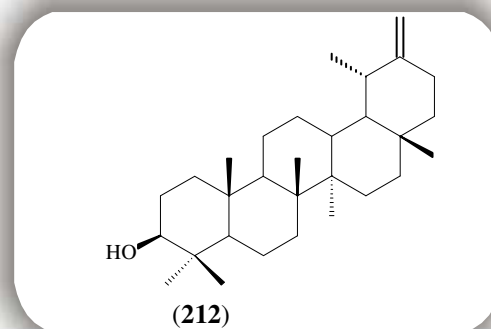
F.M.: C₃₀H₅₀O

P.M.: 426 daltons

Ponto de fusão: 255,0-257,7 °C

Ponto de fusão Lit: 225-227 °C

Aspecto: sólido branco amorfo

3β-Hidroxi-18αH,19α-urs-20(30)-eno
(Taraxasterol)

Espectroscopia de RMN¹³C (125 MHz, CDCl₃): Tabela 32, pág. 183.

6.1.7 EBA-2a

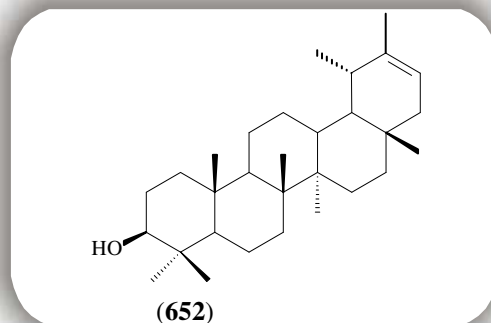
F.M.: C₃₀H₅₀O

P.M.: 426 daltons

Ponto de fusão: 188,3-190,7 °C

Ponto de fusão Lit: 217,0-219,0 °C

Aspecto: sólido branco amorfo



3β-Hidroxi-18αH,19α-urs-20-ene
(Pseudotaraxasterol)

Espectroscopia de RMN¹³C (125 MHz, CDCl₃): Tabela 32, pág. 183.

6.1.8 EBA-7

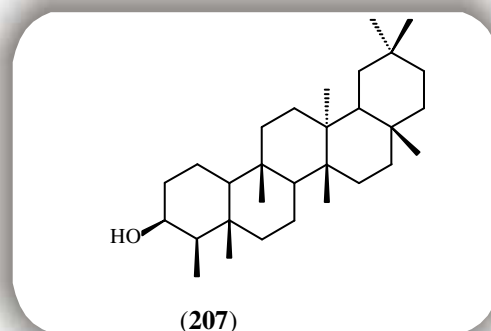
F.M.: C₃₀H₅₂O

P.M.: 428 daltons

Ponto de fusão: 276,7-278,0 °C

Ponto de fusão Lit: 279,0-281,0 °C

Aspecto: sólido branco amorfo



3β-Hidroxi-D:A-friedooleanano
(Epifriedelanol)

Espectrometria na região do IV (KBr, cm⁻¹): 3641; 2867; 2930; 1661; 1591; 1439; 1380; 1178; 1049; 769; 547.

Espectrometria de massa (70 eV) *m/z* (%): 41; 55; 69; 81; 95; 109; 123; 135; 149; 165; 177; 191; 206; 220; 231; 248; 257; 275; 413; 428.

Espectroscopia de RMN¹³C (75 MHz, CDCl₃): Tabela 34, pág. 188.

6.1.9 EBA-8

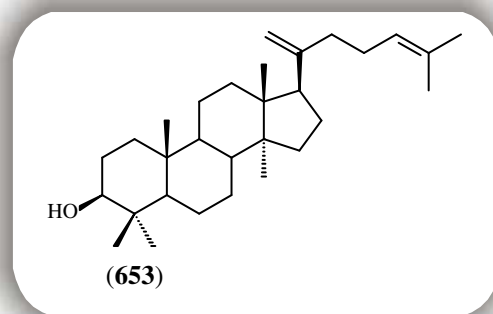
F.M.: C₃₀H₅₀O

P.M.: 426 daltons

Ponto de fusão: 117,7-120,0 °C

Ponto de fusão Lit: 133,0-134,0 °C

Aspecto: sólido branco amorfo

Rotação ótica: $[\alpha]_D^{20} +0,24^\circ$ ($c = 0,05$, CHCl₃)

Damara-20(21),24-dien-3β-ol

Espectrometria na região do IV (KBr, cm⁻¹): 3366; 2932; 2862; 1703; 1642; 1449, 1382, 1302; 1187, 1089; 1036; 988; 883.

Espectrometria de massa (70 eV) m/z (%): 41; 55; 69; 83; 95; 109; 121; 135; 147; 161; 175; 189; 207; 218; 229; 247; 257; 299; 315; 383; 426.

Espectroscopia de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): Tabela 36, pág. 195.

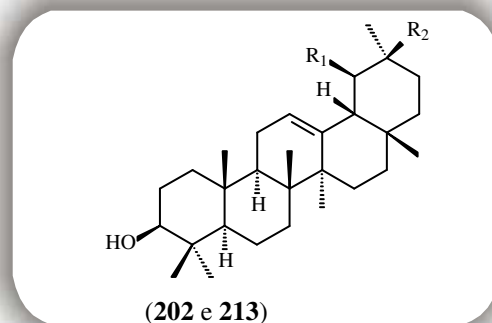
Espectroscopia de RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃): Tabela 36, pág. 195.

6.1.9 EBE-3

F.M.: C₃₀H₅₀O

P.M.: 426 daltons

Aspecto: sólido branco amorfo



R₁ = CH₃, R₂ = H 3β-Hidroxi-urs-12-eno
(α-amirina, 213)

R₁ = H, R₂ = CH₃ 3β-Hidroxi-olean-12-eno
(β-amirina, 202)

Espectrometria na região do IV (KBr, cm⁻¹): 3225; 2920; 2848; 1465; 1380; 1295; 1034; 997; 798; 658; 532.

Espectroscopia de RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃): Tabela 37, pág. 201.

6.2 Flavonóides

6.2.1 EBA-4

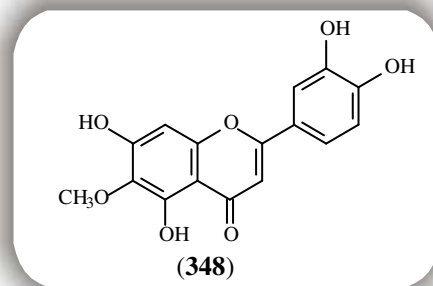
F.M.: C₁₆H₁₂O₇

P.M.: 316 daltons

Ponto de fusão: 259,2-259,7 °C

Ponto de fusão Lit: 276,0-278,0 °C

Aspecto: sólido amarelo

Rotação ótica: $[\alpha]_D^{20} +0,18^\circ$ ($c = 0,05$, DMSO)3',4',5,7-Tetra-hidroxi-6-metoxiflavona
(Nepetina)Espectrometria na região do IV (KBr, cm⁻¹): 3403; 2926; 2852; 1655; 1610; 1460, 1377, 1276; 1162, 1088; 1038; 999; 837; 566.Espectrometria de massa (70 eV) m/z (%): 39; 44; 69; 77; 89; 108; 117; 135; 153; 167; 203; 216; 227; 244; 258; 273; 287; 298; 316.Espectroscopia de RMN ¹H (500 MHz, DMSO-d₆): Tabela 39, pág. 206.Espectroscopia de RMN ¹³C (125 MHz, DMSO-d₆): Tabela 39, pág. 206.

6.2.2 EBE-10

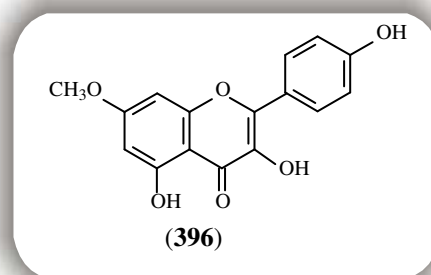
F.M.: C₁₆H₁₂O₆

P.M.: 300 daltons

Ponto de fusão: 195,7-196,1 °C

Ponto de fusão Lit: 221,0-223,0 °C

Aspecto: sólido amarelo

Rotação ótica: $[\alpha]_D^{20} -0,64^\circ$ ($c = 0,05$, acetona)3,4',5-Tri-hidroxi-7-metoxiflavona
(Ramnocitrina)Espectrometria na região do IV (KBr, cm⁻¹): 3464; 1656; 1614; 1505; 1418; 1357, 1309, 1225; 1161, 1114; 1028; 970; 876; 818; 706; 663.Espectrometria de massa (70 eV) m/z (%): 39; 44; 65; 77; 94; 106; 122; 137; 151; 168; 184; 202; 214; 231; 245; 259; 273; 302.Espectroscopia de RMN ¹H (500 MHz, (CD₃)₂CO): Tabela 41, pág. 213.Espectroscopia de RMN ¹³C (125 MHz, (CD₃)₂CO): Tabela 41, pág. 213.

6.2.3 EBE-12

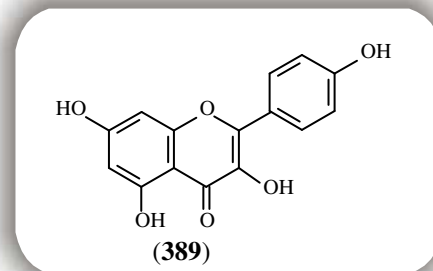
F.M.: C₁₅H₁₀O₆

P.M.: 286 daltons

Ponto de fusão: 252,8-253,4 °C

Ponto de fusão Lit: 276,0-278,0 °C

Aspecto: sólido amarelo

Rotação ótica: $[\alpha]_D^{20}$ -0,16° (*c* = 0,05, acetona)3,4',5,7-Tetra-hidroxi-flavona
(Canferol)

Espectrometria na região do IV (KBr, cm⁻¹): 3433; 1660; 1614; 1505; 1443; 1382, 1309, 1251; 1176, 1089; 1006; 970; 883; 819; 724; 645; 572; 496.

Espectrometria de massa (70 eV) *m/z* (%): 42; 51; 69; 77; 93; 111; 121; 137; 153; 173; 184; 202; 214; 230; 242; 299; 274; 287.

Espectroscopia de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): Tabela 43, pág. 220.

Espectroscopia de RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃): Tabela 43, pág. 220.

6.2.4 EBA-6

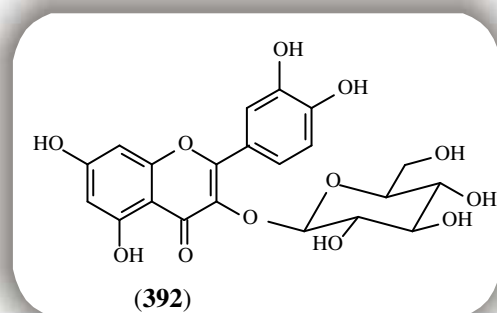
F.M.: C₂₁H₂₀O₁₂

P.M.: 464 daltons

Ponto de fusão: 233,2-234,4 °C

Ponto de fusão Lit: 225,0-227,0 °C

Aspecto: sólido amarelo

3-O-Glicosil-quercetina
(Isoquercitrina)

Espectrometria na região do IV (KBr, cm⁻¹): 3269; 1655; 1597; 1492; 1456; 1358, 1293, 1203; 1176, 1128; 1087; 1000; 936; 809; 594.

Espectrometria de massa (70 eV) *m/z* (%): 39; 55; 69; 73; 91; 108; 128; 153; 153; 161; 189; 200; 217; 228; 245; 257; 273; 285; 301; 316; 332; 464.

Espectroscopia de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): Tabela 45, pág. 227.

Espectroscopia de RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃): Tabela 45, pág. 227.

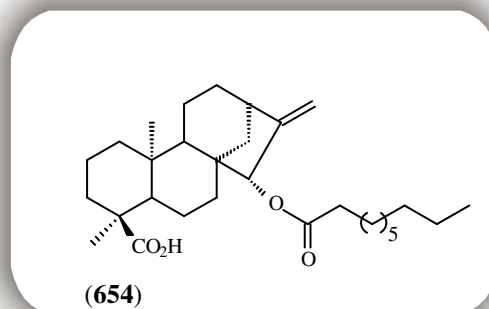
6.3 Diterpenos

6.3.1 EBE-4

F.M.: C₃₀H₄₈O₄

P.M.: 472 daltons

Aspecto: graxa incolor

Rotação ótica: $[\alpha]_D^{20}$ -0,66° (*c* = 0,05, CHCl₃)

Ácido 15α-decanoiloxi-caur-16-en-19-óico

Espectrometria na região do IV (filme, cm⁻¹): 2928; 2855; 1730; 1694; 1464; 1414, 1370, 1338; 1242; 1181; 1165; 1099; 1043; 993; 966; 902; 799; 635.

Espectrometria de massa (70 eV) *m/z* (%): 39; 41; 55; 57; 71; 91; 104; 117; 131; 147; 155; 173; 185; 199; 220; 225; 239; 255; 272; 258; 300; 318; 472.

Espectroscopia de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): Tabela 47, pág. 235.

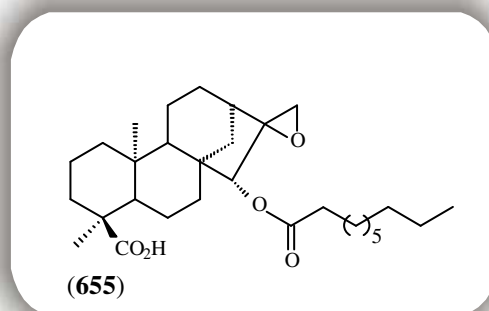
Espectroscopia de RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃): Tabela 47, pág. 235.

6.3.2 EBEP-4

F.M.: C₃₀H₄₈O₄

P.M.: 472 daltons

Aspecto: graxa incolor



Ácido 15α-decanoiloxi-caur-16α,17-epoxi-19-óico

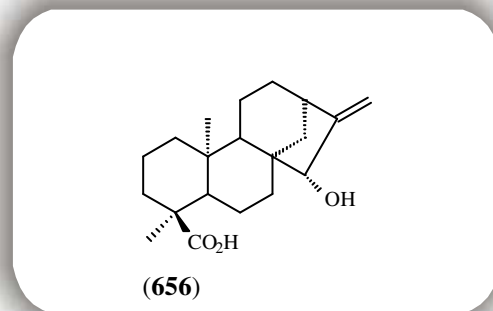
Espectroscopia de RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃): Tabela 48, pág. 242.

6.3.2 EBE-7

F.M.: C₂₀H₃₀O₃

P.M.: 318 daltons

Aspecto: resina incolor

Rotação ótica: $[\alpha]_D^{20}$ -1,26° (*c* = 0,05, CHCl₃)

Ácido 15α-hidroxi-caur-16-en-19-óico

Espectrometria na região do IV (KBr, cm⁻¹): 3425; 2933; 2852; 1701; 1465; 1388, 1334, 1252; 1242, 1189; 1019; 897; 788; 707; 629.

Espectrometria de massa (70 eV) *m/z* (%): 41; 55; 67; 84; 91; 107; 121; 131; 149; 164; 173; 189; 199; 214; 235; 245; 260; 272; 285; 300; 318.

Espectroscopia de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): Tabela 50, pág. 246.

Espectroscopia de RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃): Tabela 50, pág. 246.

6.4 Lactonas

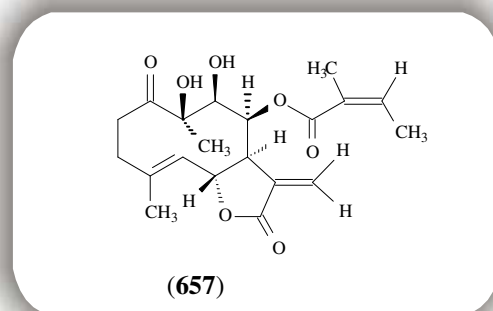
6.4.1 EBE-8

F.M.: C₂₀H₂₆O₇

P.M.: 378 daltons

Ponto de fusão: 164,2-164,7 °C

Aspecto: sólido cristalino

Rotação ótica: $[\alpha]_D^{20}$ -0,24° (*c* = 0,05, acetona)

8β-Angeloiloxi-9β,10β-di-hidroxi-1-oxo-germacra-4E,11(13)dien-12,6α-olido

Espectrometria na região do IV (KBr, cm⁻¹): 3437; 2929; 2858; 1736; 1699; 1440, 1381, 1295; 1257, 1233; 1154; 1107; 1065; 968; 910; 818; 756; 604; 547.

Espectrometria de massa (70 eV) *m/z* (%): 39; 55; 69; 83; 93; 108; 119; 137; 152; 161; 176; 191; 207; 215; 232; 245; 260; 277; 292; 312; 329; 341; 354; 368; 394.

Espectroscopia de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): Tabela 52, pág. 254.

Espectroscopia de RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃): Tabela 52, pág. 254.

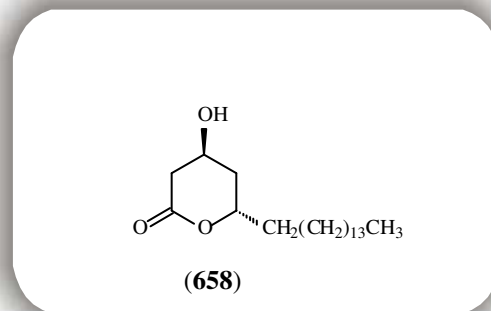
6.4.1 EBE-9

F.M.: C₂₀H₃₈O₃

P.M.: 326 daltons

Ponto de fusão: 69,8-70,0 °C

Aspecto: sólido branco amorfo

Rotação ótica: $[\alpha]_D^{20} +0,06^\circ$ ($c = 0,05$, CHCl₃)

3 β-Hidroxeicosan-1,5β-olido

Espectrometria na região do IV (KBr, cm⁻¹): 3464; 2923; 2850; 1708; 1684; 1466, 1263, 1080; 566.

Espectrometria de massa (70 eV) m/z (%): 40; 41; 43; 69; 81; 97; 11; 115; 126; 150; 166; 179; 191; 207; 22; 234; 248; 257; 266; 281; 308.

Espectroscopia de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): Tabela 53, pág. 263.

Espectroscopia de RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃): Tabela 53, pág. 263.

6.5 Cumarina

6.5.1 EBA-9

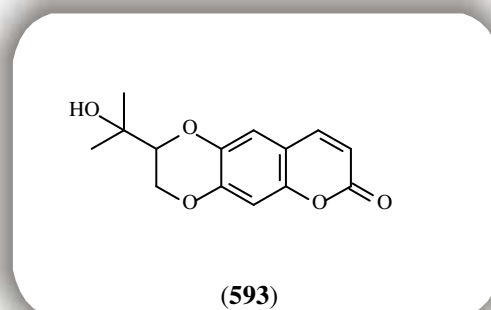
F.M.: C₁₄H₁₄O₅

P.M.: 262 daltons

Ponto de fusão: 149,7-151,3 °C

Ponto de fusão Lit: 167,0 °C

Aspecto: sólido amarelo

Rotação ótica: $[\alpha]_D^{20} -0,14^\circ$ ($c = 0,05$, CHCl₃)

11-Hidroxi-11,12-diidroobliquina

Espectrometria na região do IV (KBr, cm⁻¹): 3542; 3438; 2930; 1716; 1626; 1567, 1505, 1439; 1384; 1313; 1225; 1160; 1065; 1006; 925; 866; 816; 714; 597.

Espectrometria de massa (70 eV) m/z (%): 41; 43; 59; 79; 92; 105; 120; 134; 147; 161; 175; 189; 204; 246; 262.

Espectroscopia de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): Tabela 55, pág. 271.

Espectroscopia de RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃): Tabela 55, pág. 271.

6.6 Ácido graxo

6.6.1 EBE-5

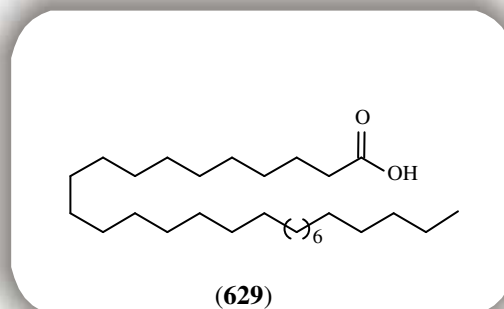
F.M.: C₂₆H₅₂O₂

P.M.: 396 daltons

Ponto de fusão: 61,4-62,4 °C

Ponto de fusão Lit: 88,0-89,0 °C

Aspecto: sólido branco amorfo



Ácido hexacosanóico
(Ácido cerótico)

Espectrometria na região do IV (KBr, cm⁻¹): 3448; 2919; 2844; 1705; 1657; 1466, 1302, 718.Espectrometria de massa (70 eV) *m/z* (%): 41; 43; 57; 73; 97; 98; 115; 129; 143; 157; 171; 185; 199; 213; 227; 241; 255; 269; 283; 297; 311; 325; 340; 354; 368; 382; 396.Espectroscopia de RMN¹³C (125 MHz, CDCl₃): Tabela 56, pág. 277.

6.7 Cromonas

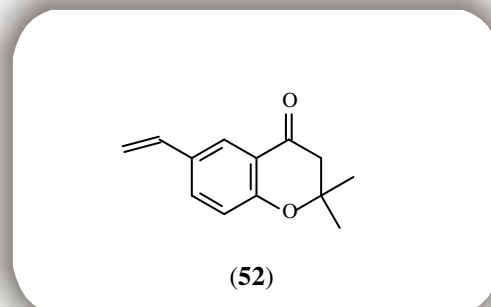
6.7.1 EBEO-1

F.M.: C₁₃H₁₄O₂

P.M.: 202 daltons

Ponto de fusão: 43,0-44,0 °C

Aspecto: sólido amarelo



2,2-Dimetil-6-vinil-croman-4-ona

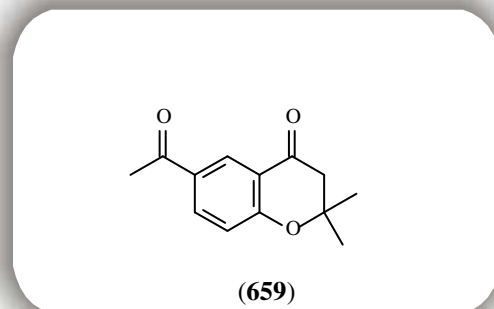
Espectrometria na região do IV (KBr, cm⁻¹): 2976; 2933; 1692; 1611; 1487; 1436; 1406; 1374; 1309; 1257; 1189; 1136; 1105; 990; 907; 836; 792; 565.Espectrometria de massa (70 eV) *m/z* (%): 39; 63; 89; 118; 146; 187; 202.Espectroscopia de RMN¹³C (125 MHz, CDCl₃): Tabela 57, pág. 283.

6.7.2 EBE-14

F.M.: C₁₃H₁₄O₃

P.M.: 218 daltons

Aspecto: óleo amarelo



6-Acetil-2,2-dimetil-croman-4-ona

Espectrometria na região do IV (KBr, cm⁻¹): 2971; 2922; 1687; 1605; 1485; 1427; 1361; 1264; 1223; 1165; 1129; 926; 840; 571.

Espectrometria de massa (70 eV) *m/z* (%): 39; 43; 63; 79; 91; 107; 119; 133; 147; 163; 175; 185; 203; 218.

Espectroscopia de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): Tabela 59, pág. 289.

Espectroscopia de RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃): Tabela 59, pág. 289.

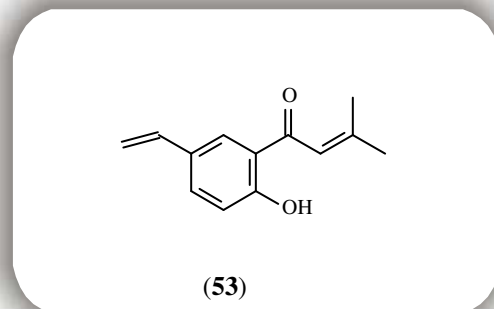
6.8 Derivado fenólico

6.8.1 EBEO-2

F.M.: C₁₃H₁₄O₂

P.M.: 202 daltons

Aspecto: óleo amarelo



2-Senecioil-4-vinilfenol

Espectrometria na região do IV (KBr, cm⁻¹): 3451; 2924; 1640; 1573; 1493; 1443; 1360; 1299; 1210; 1172; 1013; 892; 849; 683; 506.

Espectrometria de massa (70 eV) *m/z* (%): 39; 53; 65; 77; 91; 103; 118; 128; 147; 157; 175; 187; 202.

Espectroscopia de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): Tabela 60, pág. 295.

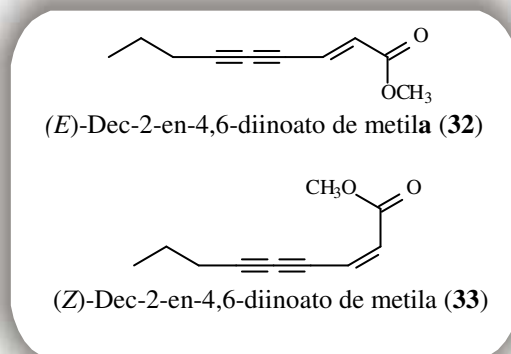
Espectroscopia de RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃): Tabela 60, pág. 295.

6.9 Tricotecenos

6.9.1 BT-1 (32 e 33)

F.M.: C₁₁H₁₂O₂

P.M.: 176 daltons

Ésteres (*Z*) e (*E*) lanchnofilum em misturaEspectrometria de massa (70 eV) *m/z* (%): (32): 39; 62; 87; 115; 145; 147; 176Espectrometria de massa (70 eV) *m/z* (%): (33): 39; 62; 77; 115; 145; 147; 176Espectroscopia de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): Tabela 61, pág. 300.Espectroscopia de RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃): Tabela 61, pág. 300.

6.10 Esteróides

6.10.1 EBE-6

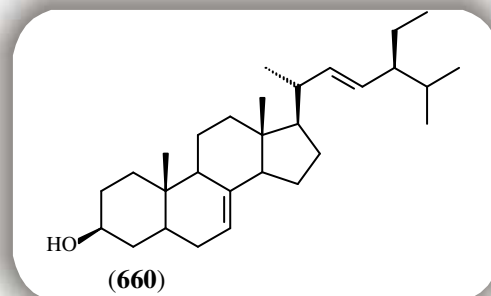
F.M.: C₂₉H₄₈O

P.M.: 412 daltons

Ponto de fusão: 154,4-155,0 °C

Ponto de fusão Lit: 171,0-173,0 °C

Aspecto: sólido branco amorfo

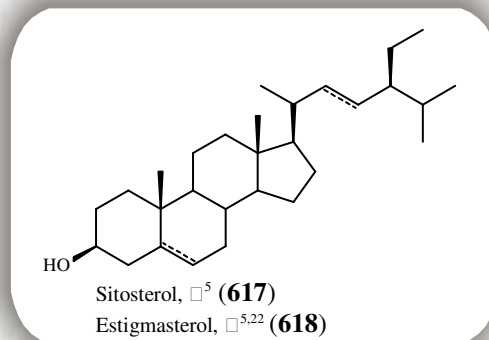
Rotação ótica: $[\alpha]_D^{20}$ -0,28° (*c* = 0,05, CHCl₃)Estigmast-7,22-dien-3-β-ol
(Espinasterol)Espectrometria na região do IV (KBr, cm⁻¹): 3453; 2936; 1715; 1653; 1460; 1376; 1252; 1096; 1041; 971; 835.Espectrometria de massa (70 eV) *m/z* (%): 41; 55; 69; 81; 91; 107; 119; 133; 147; 159; 173; 187; 201; 213; 229; 246; 255; 271; 285; 300; 369; 397; 412.Espectroscopia de RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃): Tabela 63, pág. 305.

6.10.2 EBA-3

F.M.: C₂₉H₅₀O

P.M.: 414 daltons

Aspecto: cristais aciculares



Sitosterol e estigmasterol em mistura

Espectrometria na região do IV (KBr, cm⁻¹): 3433; 2942; 2862; 1649; 1457; 1375; 1241; 1055; 963; 807; 731; 612.

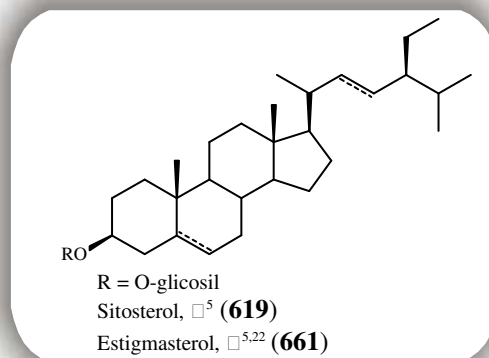
Espectroscopia de RMN¹³C (125 MHz, CDCl₃): Tabela 64, pág. 310.

6.10.2 EBA-5

F.M.: C₃₅H₆₀O₆

P.M.: 414 daltons

Aspecto: sólido branco amorfo



Glicosídeos do sitosterol e estigmasterol em mistura

Espectrometria na região do IV (KBr, cm⁻¹): 3434; 2930; 1638; 1460; 1372; 1025.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAD, M. J.; PALOMINO, S. S.; CARRASCO, L.; CHIRIBOGA, X. Antiviral activity of some South American medicinal plants. **Phytother. Res.**, v. 13, n. 2, p. 142-146, 1999.

ADAMS, R. P. **Identification of essential oil components by gas chromatography/quadrupole mass spectroscopy**. Carol Stream, Illinois: Allured Publishing Corporation, 2001.

AGRAWAL, P. K. **Carbon-13 NMR of flavonoids**. Amsterdam: Elsevier, 1989.

AHMAD, V. U.; ATTA-UR-RAHMAN. **Handbook of natural products data – Pentacyclic triterpenoids**. Amsterdam: Elsevier, 1994.

ALBUQUERQUE, M. R. J. R.; PIRES, A. M. L.; PESSOA, O. D. L.; SILVEIRA, E. R. Terpenoids, flavonoids and other constituents of *Eupatorium betonicaeforme* (Asteraceae). **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 17, n. 1, p. 68-72, 2006.

ALBUQUERQUE, M. R. J. R.; CANUTO, K. M.; PESSOA, O. D. L.; NUNES, E. P.; NASCIMENTO, R. F.; SILVEIRA, E. R. Essential oil composition of *Verbesina diversifolia* DC. **Flavour Frag. J.**, v. 21, 2006 (no prelo).

ALBUQUERQUE, M. R. J. R.; SILVEIRA, E. R.; LEMOS, T. L. G.; SOUZA, E. B.; NASCIMENTO, R. F.; PESSOA, O. D. L. Volatile composition of *Eupatorium pauciflorum* H.B.K. (Asteraceae). **Flavour Frag. J.**, v. 21, n. 1, p. 92-94, 2005.

ALBUQUERQUE, M. R. J. R.; SILVEIRA, E. R.; UCHÔA, D. E. DE A.; LEMOS, T. L.; SOUZA, E. B.; SANTIAGO, G. M. P.; PESSOA, O. D. L. Chemical composition and larvicidal activity of the essential oils from *Eupatorium betonicaeforme* (D.C.) Baker (Asteraceae). **J. Agric. Food. Chem.**, v. 52, p. 6708-6711, 2004.

ALBUQUERQUE, M. R. J. R.; SOUZA, E. B.; MESQUITA, E. F.; NUNES, E. P.; CUNHA, A. N.; SILVEIRA, E. R. Volatile constituents of the aerial parts of *Pectis apodocephala* and *Pectis oligocephala*. **J. Essent. Oil. Res.**, v. 15, p. 372-373, 2003.

ALBUQUERQUE, M. R. J. R.; SOUZA, E. B.; MESQUITA, E. F.; NUNES, E. P.; CUNHA, A. N.; SILVEIRA, E. R. Volatile constituents from leaves of *Vernonia chalybaea* Mart. and *Eupatorium ballotaefolium* H.B.K. **J. Essent. Oil. Res.**, v. 13, p. 376-377, 2001.

ALBUQUERQUE, M. R. J. R.; SOUZA, E. B.; LINS, M. U. D. S.; NOGUEIRA, N. A. P.; LEMOS, T. L. G.; SILVEIRA, E. R.; PESSOA, O. D. L. Composition and antimicrobial activity of the essential oil from aerial parts of *Baccharis trinervis* (Lam.) Pers. **Arkivoc**, v. 6, p. 59-65, 2000.

ALBUQUERQUE, M. R. J. R.; SILVEIRA, E. R.; LEMOS, T. L. G.; PESSOA, O. D. L.; NUNES, E. P.; NASCIMENTO, R. F.; SILEVIRA, E. R. Chemical composition of the essential oil from *Vernonia scorpioides*. **Flavour Frag. J.** (submetido).

ALENCAR, J. W.; CRAVEIRO, A. A.; MATOS, F. J. A. Kovats indices as a preselection routine in mass spectra library search of volatiles. **J. Nat. Prod.**, v. 47, p. 890-892, 1984.

ALENCAR, J. W.; CRAVEIRO, A. A.; MATOS, F. J. A. MACHADO, M. I. L.; Kovats indices simulation in essential oils analysis. **Quim. Nova**, v. 13, p. 282-284, 1990.

ALMEIDA, V. L. DE; LEITÃO, A.; REINA, L. D. C. B.; MONTANARI, C. A.; DONNICI, C. L. Câncer e agentes antineoplásicos ciclo-celular específicos e ciclo-celular não específicos que interagem com o DNA: uma introdução. **Quim. Nova.**, v. 28, n. 1, p. 118-129, 2005.

ALMEIDA, S. C. X. DE A. Contribuição ao conhecimento químico de plantas do Nordeste do Brasil – *Cochlospermum vitifolium* (Willdenow) Sprengel. **Dissertação de Mestrado (Química Orgânica)**, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará -UFC, 2003.

ANANVORANICH, S.; LIKHITWITAYAWUID, K.; RUANGRUNGSI, N. Determination of a new sesquiterpene skeleton through selective INEPT spectroscopy. **J. Org. Chem.**, v. 54, p. 2253-2255, 1989.

ANSARI, S.; JAIN, P.; TYAGI, R. P.; JOSHI, B. C.; BARAR, F. S. K. Phytochemical and pharmacological studies of the aerial parts of *Eupatorium adenophorum* L. **Herba Pol.**, v. 29, n. 2, p. 93-96, 1983 (*Chem. Abstr.*, 1985, 102, 3227q).

ANTHONSEN, T. New chromenes from *Eupatorium* species. **Acta. Chem. Scand.**, v. 23, n. 10, p. 3605-3607, 1969 (*Chem. Abstr.*, 1970, 73, 3748t).

APPEL DE MATOS, M. Contribution to the phytochemical study of *Eupatorium inulaefolium* HBK – Compositae: Flavonoids. I. **Rev. Cent. Cienc. Biomed.**, v. 5, n. 3-4, p. 85-107, 1977 (*Chem. Abstr.*, 1979, 90, 100124v).

AQIL, M. Flavonoidic glycosides from *Eupatorium africanum*. **Ultra Sci. Phys. Sci.**, v. 7, n. 1, p. 1-6, 1995. (*Chem. Abstr.*, 1995, 123, 251218e).

AQUINO, R.; D'AGOSTINHO, M.; DE SIMONE, F.; SCHETTINO, O. Metabolites of *Eupatorium cannabinum*. **Boll.-Soc. Ital. Biol. Sper.**, v. 61, n. 8, p. 1087-1091, 1985 (*Chem. Abstr.*, 1985, 103, 211173s).

ARDILA DE VILLARRAGA, A.; ESPITIA DE PEREZ, C. 6-Methoxyflavonoids from flowers of *Ageratina angustifolia* R.M. King and H. Robinson (Compositae). **Rev. Colomb. Quím.**, v. 23, n. 1, p. 45-51, 1994 (*Chem. Abstr.*, 1995, 122, 261066x).

- ARENE, E. O.; PETTIT, G. R.; ODE, R. H. Antineoplastic agents. Part 49. The isolation of isosakuranetin methyl ether from *Eupatorium odoratum*. **Lloydia.**, v. 41, n. 2, p. 186-189, 1978 (*Chem. Abstr.*, 1978, 89, 39397x).
- ATTA-UR-RAHMAN; AHMAD, V.-U. ¹³C NMR of natural products – diterpenes vol. 2. New York: Plenum Press, 1992.
- BANDARA, B. M. R.; HEWAGE, C. M.; KARUNARATNE, V.; WANNIGAMA, G. P.; ADIKARAM, N. K. B. An antifungal chromene from *Eupatorium riparium*. **Phytochemistry**, v. 31, n. 6, p. 1983-1985, 1992.
- BANERJEE, S.; JAKUPIVIC, J.; BOHLMANN, F.; KING, R. M.; ROBINSON, H. Chromenes from *Ageratina riparia*. **Phytochemistry**, v. 24, n. 11, p. 2681-2683, 1985.
- BARROSO, G. M. **Sistemática de Angiospermas do Brasil**. Minas Gerais: Imprensa Universitária, 1986.
- BASU, N. M.; RAY, G. K.; DE, N. K. The vitamin C and carotene contents of several herbs and flowers used in the Ayur-Vedic system of medicine. **J. Indian Chem. Soc.**, v. 24, p. 358-360, 1947 (*Chem. Abstr.*, 1948, 42, 6990g).
- BECERRA, J.; SILVA, M.; ZABEL, V.; WATSON, W. H. Chromenes of *Eupatorium glechonophyllum* Less. **Rev. Latinoamer. Quim.**, v. 11, p. 148-149, 1980.
- BELLETTI, N.; NDAGIJIMANA, M.; SISTO, C.; GUERZONI, M. E.; LANCIOTTI, R.; GARDINI, F. Evaluation of the antimicrobial activity of citrus essences on *Saccharomyces cerevisiae*. **J. Agric. Food Chem.**, v. 52, n. 23, p. 6932-6938, 2004.
- BILLER, A.; BOPPRÉ, M.; WITTE, L.; HARTMANN, T. Pyrrolizidine alkaloids in *Chromolaena odorata*. Chemical and chemoecological aspects. **Phytochemistry**, v. 35, n. 3, p. 615-619, 1994.
- BOEKER, R.; JAKUPOVIC, J.; BOHLMANN, F.; KING, R. M.; ROBINSON, H. Further heliangolides and guaianolides from *Eupatorium altissimum*. **Phytochemistry**, v. 25, n. 7, p. 1669-1672, 1986.
- BOHLMANN, F.; ZDERO, C.; KING, R. M.; ROBINSON, H. Further germacranolides from *Eupatorium serotinum*. **Planta Med.**, v. 51, p. 76-77, 1985a.
- BOHLMANN, F.; BANERJEE, S.; WOLFRUM, C.; JAKUPOVIC, J. KING, R. M.; ROBINSON, H. Sesquiterpene lactones, geranylnerol and tremetone derivatives from *Ageratina* species. **Phytochemistry**, v. 24, n. 6, p. 1319-1321, 1985b.
- BOHLMANN, F.; ZDERO, C.; TURNER, L. Germacranolides from *Eupatoriastrium nelsonii*. **Phytochemistry**, v. 24, n. 6, p. 1263-1266, 1985c.
- BOHLMANN, F.; BANERJEE, S.; KING, R. M.; ROBINSON, H. Additional germacranolides from *Eupatorium serotinum*. **Phytochemistry**, v. 23, n. 5, p. 1189-1190, 1984a.

BOHLMANN, F.; SCHMEDA-HIRSCHMANN, G.; JAKUPOVIC, J. Heliangolides and germacrolides from *Disynaphia multicrenulata*. **Phytochemistry**, v. 23, n. 7, p. 1435-1437, 1984b.

BOHLMANN, F.; GÖREN, N. A.; JAKUPOVIC, J.; KING, R. M.; ROBINSON, H. Guaianolides from *Elephantopus carolinianus*. **Phytochemistry**, v. 23, n. 5, p. 1180-1181, 1984c.

BOHLMANN, F.; ZDERO, C.; JAKUPOVIC, J.; GERKE, T.; WALLMEYER, M.; KING, R. M.; ROBINSON, H. Neue sesquiterpenlactone und Rosan-Derivate aus *Trichogonia*-Arten. **Liebigs Ann. Chem.**, p. 162-185, 1984d.

BOHLMANN, F.; JAKUPOVIC, J.; SCHUSTER, A. 8-Hydroxypegolettiole, a sesquiterpene lactones with a new carbon skeleton and further constituents from *Pegolettia senegalensis*. **Phytochemistry**, v. 22, n. 7, p. 1637-1644, 1983.

BOHLMANN, F.; JAKUPOVIC, J.; VOGEL, W. 11-Hydroxy- α - and β -cubebene from *Eupatorium serotinum*. **Phytochemistry**, v. 21, n. 5, p. 1153-1154, 1982a.

BOHLMANN, F.; ZDERO, C.; KING, R. M.; ROBINSON, H. Sesquiterpenes, guaianolides and diterpenes from *Stevia myriadenia*. **Phytochemistry**, v. 21, n. 8, p. 2021-2025, 1982b.

BOHLMANN, F.; GUPTA, R. K. Six cadinene derivatives from *Ageratina adenophora*. **Phytochemistry**, v. 20, n. 6, p. 1432-1433, 1981a.

BOHLMANN, F.; GUPTA, R. K.; JAKUPOVIC, J.; KING, R. M.; ROBINSON, H. Eudesmanolides and heliangolides from *Calea rotundifolia*. **Phytochemistry**, v. 20, n. 7, p. 1635-1637, 1981b.

BOHLMANN, F.; KRAMP, W.; GUPTA, R. K.; KING, R. M.; ROBINSON, H. Four guaianolides and other constituents from three *Kaunia* species. **Phytochemistry**, v. 20, n. 10, p. 2375-2378, 1981c.

BOHLMANN, F.; ZDERO, C.; PICKARD, J.; ROBINSON, H.; KING, R. M. New types of sesquiterpene lactones and other constituents from *Trichogonia* species. **Phytochemistry**, v. 20, n. 6, p. 1323-1333, 1981d.

BOHLMANN, F.; ZDERO, C.; KING, R. M.; ROBINSON, H. New heliangolides from *Conocliniopsis prasiifolia*. **Phytochemistry**, v. 19, p. 1547-1549, 1980a.

BOHLMANN, F.; SUWITA, A.; KING, R. M.; ROBINSON, H. Neue Guajanolide aus *Eupatorium rotundifolium*. **Phytochemistry**, v. 19, p. 1233-1234, 1980b.

BOHLMANN, F.; DUTTA, L. N.; ROBINSON, H.; KING, R. M. Neue sesquiterpenlactone aus *Eupatorium sessilifolium*. **Phytochemistry**, v. 18, p. 1401-1403, 1979.

BOHLMANN, F.; DUTTA, L. N. Neue germacranolide aus *Liatris cylindracea*. **Phytochemistry**, v. 18, p. 847-850, 1979.

- BOHLMANN, F.; FIEDLER, L. Neue nerolidol-derivate aus *Ageratina aschenbornia*. **Phytochemistry**, v. 17, p. 566-567, 1978a.
- BOHLMANN, F.; ZITZKOWSKI, P.; SUWITA, A.; FIEDLER, L. *cis*-Kolaveninsäure und weitere inhaltsstoffe aus vertretern der tribus Eupatorieae. **Phytochemistry**, v. 17, p. 2101-2105, 1978b.
- BOHLMANN, F.; MAHANTA, P. K.; NATU, A. A.; KING, R. M.; ROBINSON, H. New germacranolides from *Isocarpha* species. **Phytochemistry**, v. 17, p. 471-474, 1978c.
- BOHLMANN, F.; MAHANTA, P. K.; JAKUPOVIC, J.; RASTOGI, R. C.; NATU, A. A. New sesquiterpene lactones from *Inula* species. **Phytochemistry**, v. 17, p. 1165-1172, 1978d.
- BOHLMANN, F.; MAHANTA, P. K.; SUWITA, A.; SUWITA, A.; NATU, A. A.; ZDERO, C.; DORNER, W.; EHLERS, D.; GRENZ, M. Neue sesquiterpenlactone und andere inhaltsstoffe aus vertretern der *Eupatorium-gruppe*. **Phytochemistry**, v. 16, p. 1973-1981, 1977a.
- BOHLMANN, F.; ZDERO, C.; LONITZ, M. Neue guajen-derivate aus *Parthenium hysterophorus* und ein weiteres pseudoguajanolid aus *Ambrosia cumanensis*. **Phytochemistry**, v. 16, p. 575-577, 1977b.
- BOHLMANN, F.; BURKHARD, T.; ZDERO, C. **Naturally occurring acetylenes**. London: Academic Press., 1973.
- BOHLMANN, F.; ZDERO, C. Zwei neue sesquiterpen-lactone aus *lidbeckia pectinata* Ber. und *Pentzia elegans* DC. **Tetrahedron Lett.**, n. 7, p. 621-624, 1972.
- BONNER, W. A.; DEGRAW JR., J. I. Ketones from "White snakeroot" *Eupatorium urticaefolium*. **Tetrahedron**, v. 18, p. 1295-1309, 1962.
- BONNER, W. A.; DE GRAW, J. I.; BOWER, D. M.; SHAH, V. R. Toxic constituents of "white snakeroot". **Tetrahedron Lett.**, n. 12, p. 417-420, 1961.
- BOSE, P. K.; CHAKRABARTI, P.; CHAKRAVARTI, S.; DUTTA, S. P.; BARUA, A. K. Chemical examination of the leaves of *Eupatorium odoratum*. **Trans. Bose Res. Inst.**, v. 37, n. 1-2, p. 25-30, 1974 (*Chem. Abstr.*, 1975, 83, 160778b).
- BOSE, P. K.; CHAKRABARTI, P.; CHAKRAVARTI, S.; DUTTA, S. P.; BARUA, A. K. Flavonoid constituents of *Eupatorium odoratum*. **Phytochemistry**, v. 12, p. 667-668, 1973.
- BRUNETON, JEAN. **Pharmacognosy phytochemistry medicinal plants**. Londres: Lavoisier, 1995.
- CALDERÓN, J. S.; QUIJANO, L.; GARDUNO, M.; GÓMEZ, F.; RIOS, T. 2 α -iso-Valeroyloxyeperuic acid, a diterpene from *Eupatorium petiolare*. **Phytochemistry**, v. 22, n. 11, p. 2617-2619, 1983.

CALLE, A. J.; MARIN, D. A.; FUENTES, J. E. Phytochemical studies on *Eupatorium acuminatum* (HBK). **Rev. Mex. Cienc. Farm.**, v. 16, n. 2, p. 14-15, 1985 (*Chem. Abstr.*, 1985, 103, 138639s).

CARRERAS, C. R.; ROSSOMANDO, P. C.; GIORDANO, O. S. *ent*-Labdanes in *Eupatorium buniifolium*. **Phytochemistry**, v. 48, n. 6, p. 1031-1034, 1998.

CAULA, S. A.; VILLAR, S. I.; MARTINO, V. S.; COUSSIO, J. D.; FERRARO, G. E. Polyphenols isolated from *Eupatorium buniifolium*. **Rev. Latinoamer. Quim.**, v. 22, n. 1, p. 1-3, 1991.

CHAVES, D. C. Contribuição ao conhecimento químico de plantas nativas do Nordeste do Brasil - *Cayaponia racemosa* Cogn. **Dissertação de Mestrado (Química Orgânica)**, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará -UFC, 2002.

CHRISTENSEN, W. L. Milk sickness. Review of the literature. **Econ. Botany**, v. 19, n. 3, p. 293-300, 1965 (*Chem. Abstr.*, 1965, 63, 18925e).

COULADIS, M.; TZAKUO, O.; KUJUNDZIC, S.; SOKOVIC, M.; MIMICA-DUKIC, N. Chemical analysis and antifungal activity of *Thymus striatus*. **Phytother. Res.**, v. 18, n. 1, p. 40-42, 2004.

CORRÊIA, M. P. **Dicionário das plantas úteis do Brasil e das exóticas cultivadas**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura, 1975.

COX, P. J.; FREER, A. A.; GILMORE, C. J.; SIM, G. A.; HERZ, W.; MURARI, R. Structure elucidation of a mixture of two novel isomeric sesquiterpenoids. **Tetrahedron Lett.**, n. 37, p. 3569-3570, 1979.

CRAVEIRO, A.; ANDRADE, C. H. S.; MATOS, F. J. A.; ALENCAR, J. W.; MACHADO, M. I. L. Essential oils from Brazilian Compositae. **J. Nat. Prod.**, v. 49, p. 361-363, 1986.

CRAVEIRO, A.; ANDRADE, C. H. S.; MATOS, F. J. A.; ALENCAR, J. W.; MACHADO, M. I. L.; TEIXEIRA, L; L. Óleos essenciais na produção industrial. **Química Industrial**, n. 19, p. 60-64, 1989.

CRAVEIRO, A.; FERNANDES, A. G.; ANDRADE, C. H. S.; MATOS, F. J. A. M.; ALENCAR, J. W.; MACHADO, M. I. L. **Óleos essenciais de plantas do Nordeste**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 1981.

D'AGOSTINO, M.; SIMONE, F. de; ZOLLO, F.; PIZZA, C. Isolation of 5,7-O-dimethyl-6-methoxykaempferol-3-O- β -D-glucopyranoside from *Eupatorium tinifolium*. **Fitoterapia**, v. 62, n. 5, p. 445-446, 1991.

D'AGOSTINO, M.; FEO, V. DE, SIMONE, V. DE, PIZZA, C. Chemical constituents of *Eupatorium guayanum*. **Fitoterapia**, v. 61, n. 4, p. 375-376, 1990a.

- D'AGOSTINO, M.; SIMONE, F. de; ZOLLO, F.; PIZZA, C. A monoterpene glucoside from *Eupatorium tinifolium*. **Phytochemistry**, v. 29, n. 11, p. 3656-3657, 1990b.
- D'AGOSTINO, M.; SIMONE, F. de; DINI, A.; RAMUNDO, E.; ZOLLO, F. Flavonol glycosides from *Eupatorium tinifolium*. **Phytochemistry**, v. 29, n. 1, p. 353-354, 1990c.
- DE LAS HERAS, B.; SLOWING, K.; BENEDÍ, J.; CARRETERO, E.; ORTEGA, T.; TOLEDO, C.; BERMEJO, P.; IGLESIAS, I.; ABAD, M. J.; GÓMEZ-SERRANILLOS, P.; LISO, P. A.; VILLAR, A.; CHIRIBOGA, X. Antiinflammatory and antioxidant activity of plants used in traditional medicine in Ecuador. **J. Ethnopharmacol.**, v. 61, p. 161-166, 1998.
- DELLE MONACHE, G.; DELLE MONACHE, F.; BECERRA, J.; SILVA, M.; FRANCESCO, M. Thymol derivatives from *Eupatorium glechonophyllum*. **Phytochemistry**, v. 23, n. 9, p. 1947-1950, 1984.
- DELLE MONACHE, G.; BOTTA, B.; DELLE MONACHE, F.; MARINI-BETTOLO, G. B.; MURILLO, B. M. Tinifoline and tinifoline diol: two new thymol derivatives from *Eupatorium tinifolium* H.B.K. **Farmaco**, v. 36, n. 11, p. 960-970, 1981 (*Chem. Abstr.*, 1982, 96, 17259w).
- DE PEREZ, C. E.; ROA, A. M.; CASTELLANOS, Y. Isolation of 5-hydroxy-7,4'-dimethoxyflavone of *Eupatorium amplum* Benth. **Rev. Colomb. Quim.**, v. 10, n. 1, p. 17-20, 1980 (*Chem. Abstr.*, 1982, 96, 139679d).
- DING, Z.; ZHANG, X.; LIU, J.; DING, J.; GU, K. Chemical constituents from *Eupatorium odoratum*. **Tianran Chanwu Yanjiu Yu Kaifa**, v. 13, n. 5, p. 22-24, 2001 (*Chem. Abstr.*, 2002, 136, 398497x).
- DING, Z. H.; DING, J. K. Eupatoranolide, a new sesquiterpene lactone from *Eupatorium adenophorum*. **Chin. Chem. Lett.**, v. 10, n. 6, p. 491-494, 1999 (*Chem. Abstr.*, 1999, 131, 269545j).
- DOBBERSTEIN, R. H.; TIN-WA, M.; FONG, H. H. S.; CRANE, F. A.; FARNSWORTH, N. R. Flavonoid constituents from *Eupatorium altissimum* L. (Compositae) **J. Pharm. Sci.**, v. 66, n. 4, p. 690-692, 1977.
- DOLEJS, L.; HEROUT, V. Constitution of eupatoriopicrin, a germacranolide from *Eupatorium cannabinum*. **Coll. Czech. Chem. Commun.**, v. 27, p. 2654-2661, 1963 (*Chem. Abstr.*, 1963, 58, 10244b).
- DOMÍNGUEZ, X. A.; SANCHEZ, H.; DEL RÍO, E.; VAZQUEZ, G.; AAL, M. A. Desoxyptiolaside and other constituents from *fleischmannia pycnocephala* and *Ageratina virbunoides*. **Rev. Latinoamer. Quim.** v. 19, n. 1, p. 43-44, 1988.
- DOMÍNGUEZ; X. A.; GONZÁLEZ QUINTANILLA, J. A.; ROJAS, M. P. Sterols and triterpenes from *Eupatorium perfoliatum*. **Phytochemistry**, v. 13, p. 673-674, 1974.

DOMÍNGUEZ, X. A.; ROJAS, P.; DUEÑAS WIARCO, MA. DEL C.; ESCARRIA, S. *epi*-Friedelinol and taraxasterol acetate from *Eupatorium azureum*. **Phytochemistry**, v. 12, p. 224, 1973.

DOMÍNGUEZ; X. A.; DE LA FUENTE, E. R. Sakuranetin and pulcherryol acetate from *Eupatorium havanense*. **Phytochemistry**, v. 12, p. 2060, 1973.

DROZDZ, B.; GRABARCZYK, H.; SAMEK, Z.; HOLUB, M.; HEROUT, M.; SORM, F. Terpenes. CCXVI. Sesquiterpenic lactones from *Eupatorium cannabinum*. Revision of the structure of eupatoriopicrin. **Coll. Czech. Chem. Commun.**, v. 37, n. 5, p. 1546-1554, 1972 (*Chem. Abstr.*, 1972, 77, 62159g).

ELEMA, E. T.; SCHRIPEMA, J.; MALINGRE, T. M. Flavones and flavonol glycosides from *Eupatorium cannabinum* L. **Pharm. Weekbl. Sci. Ed.**, v. 11, n. 5, p. 161-164, 1989 (*Chem. Abstr.*, 1990, 112, 131991c).

EL-SEEDI, H. R.; OHARA, T.; SATA, N.; NISHIYAMA, S. Antimicrobial diterpenoids from *Eupatorium glutinosum* (Asteraceae). **J. Ethnopharmacol.**, v. 81, p. 293-296, 2002a.

EL-SEEDI, H. R.; SATA, N.; TORSEL, K. B. G.; NISHIYAMA, S. New labdenes diterpenes from *Eupatorium glutinosum* (Asteraceae). **J. Nat. Prod.**, v. 65, n. 5, p. 728-729, 2002b (*Chem. Abstr.*, 2002, 137, 30545w).

ESPITIA DE PEREZ, C.; VILLEGAS MOLINA, E. Glycosidic flavonoids of *Ageratina arbutifolia*. **Rev. Colomb. Quim.**, v. 24, n. 1, p. 39-45, 1995 (*Chem. Abstr.*, 1995, 123, 310303d).

ESPITIA DE PEREZ, C.; SALGADO DE PINILLA, G. Methoxyflavones of *Ageratina glytoplebia*. **Rev. Colomb. Quim.**, v. 19, n. 1, p. 101-105, 1990 (*Chem. Abstr.*, 1991, 115, 89147s).

ESPITIA DE PEREZ, C.; COCUNUBO, J. B.; Constituents of *Ageratina arbutifolia* (Benth.) King and Robinson. **Rev. Colomb. Quim.**, v. 18, n. 1-2, p. 47-54, 1989 (*Chem. Abstr.*, 1991, 114, 3444f).

ESPITIA DE PEREZ, C.; MERY CESPEDES, A. Isolation of 5,4'-dihydroxy-7-methoxyflavone and 5-hydroxy-7,4'-dimethoxyflavone from *Eupatorium angustifolium* (H.B.K.) Spreng. **Rev. Colomb. Quim.**, v. 13, n. 2, p. 49-56, 1984 (*Chem. Abstr.*, 1986, 105, 187629p).

FANG, N.; YU, S.; MABRY, T. J. Chromenes from *Ageratina arsenii* and revised structures of two epimeric chromene dimers. **Phytochemistry**, v. 27, n. 6, p. 1902-1905, 1988.

FANG, N.; MABRY, T. J. Sesquiterpenes from *Ageratina tomentella*. **Phytochemistry**, v. 27, n. 1, p. 283-285, 1988.

FANG, N.; MABRY, T. J. Flavonoid aglycones from *Ageratina tomentella*. **J. Nat. Prod.**, v. 49, n. 4, p. 737-738, 1986 (*Chem. Abstr.*, 1986, 105, 206280m).

- F.D. GUNSTONE. ^{13}C NMR spectroscopy of oils and fats. Disponível via Internet em: <http://www.lipidlibrary.co.uk/nmr/nmroils/index.htm>. Acesso em 21 de fevereiro de 2006.
- FERRARO, G. E.; MARTINO, V. S.; COUSSIO, J. D. 4',4''-Dimethylcupressuflavanone from *Eupatorium subhastatum*. **J. Nat. Prod.**, v. 51, n. 3, p. 586-587, 1988 (*Chem. Abstr.*, 1988, 109, 89759u).
- FERRARO, G.; MARTINO, V.; BORRAJO, G.; COUSSIO, J. D. 5,7,3',4'- Tetrahydroxy-6-methoxyflavanone from *Eupatorium subhastatum*. **Phytochemistry**, v. 26, n. 11, p. 3092-3093, 1987.
- FERRARO, G. E.; MARTINO, V. S.; COUSSIO, J. D. New flavonoids from *Eupatorium inulaefolium*. **Phytochemistry**, v. 16, p. 1618-1619, 1977.
- FERRARO, G. E.; COUSSIO, J. D. Flavonoids from *Eupatorium subhastatum*. **Phytochemistry**, v. 12, p. 1825, 1973.
- FIGUEIREDO, R. DE C. L. Preliminary study on germination and the occurrence of coumarin derivatives in the achenes of *Eupatorium pauciflorum* H.B.K. (Compositae). **Hoehnea**, v. 4, p. 47-57, 1975 (*Chem. Abstr.*, 1978, 89, 39514h).
- FRAÇOIS, G.; PASSREITER, C. M. Pseudoguaianolide sesquiterpene lactones with high activities against the human malaria parasite *Plasmodium falciparum*. **Phytochemistry**, v. 18, n. 2, p. 184-186.
- FURUYA, T.; HIKICHI, M. Lindelofine and supinine: Pyrrolizidine alkaloids from *Eupatorium stoechadosmum*. **Phytochemistry**, v. 12, p. 225.
- GAO, F.; WANG, H.; MABRY, T. J.; WATSON, W. H.; KASHYAP, R. P. Sesquiterpene lactones and a C_{20} aliphatic lactone from Texas bitterweed, *Hymenoxys odorata*. **Phytochemistry**, v. 29, n. 2, p. 551-560, 1990.
- GAO, F.; WANG, H.; MABRY, T. J.; BIERNER, M. W. Guaianolides, pseudoguaianolides and an aliphatic lactone from *Hymenoxys scaposa* var. *villosa*. **Phytochemistry**, v. 29, n. 3, p. 895-899, 1990.
- GEISSMAN, T. A.; ATALA, S. Distribution of eupatoriopicrin in Compositae. **Phytochemistry**, v. 10, p. 1075-1077, 1971
- GENÉ, R. M.; CARTANÁ, C.; ADZET, T.; MARÍN, E.; PARELLA, T.; CANIGUERAL, S. Antiinflammatory and antioxidant activity of plants used in traditional medicine in Ecuador. **Planta Med.**, v. 62, p. 232-235, 1996.
- GÓMEZ, F.; QUIJANO, J.; CALDERÓN, J. S.; PERALES, A.; RÍOS, T. 2,2-Dimethylchromenes from *Eupatorium aschembornianum*. **Phytochemistry**, v. 21, n. 8, p. 2095-2097, 1982.

GONZÁLEZ, A. G.; HERNÁNDEZ, C. Y.; BARRERA, J. B. Thymol derivatives and a chromene from *Ageratina glechonophylla*. **Phytochemistry**, v. 31, n. 2, p. 714-716, 1992.

GONZÁLEZ, A. G.; BARRERA, J. B.; DÍAZ, J. G.; PÉREZ, E. M. R.; YANES, A. C.; RAUTER, P.; POZO, J. Diterpenes and other constituents of *Eupatorium salvia*. **Phytochemistry**, v. 29, n. 1, p. 321-323, 1990.

GONZÁLEZ, A. G.; BARRERA, J. B.; YANES, A. C.; DÍAZ, J. G.; PEREZ, E. M. R. Chromenes and benzofurans from *Ageratina glechonophylla*. **Phytochemistry**, v. 28, n. 9, p. 2520-2522, 1989.

GONZALES, G. A.; DIAZ, J. G.; MONINGUEZ, B.; BERMEJO MARRERA, J. Triterpenes and steroids from *Eupatorium adenoforum* Spreng. **Rev. Latinoamer. Quim.**, v. 18, n. 1, p. 51-52, 1987 (Chem. Abstr., 1987, 106, 192805t).

GONZÁLEZ, A. G.; BARRERA, J. B.; HERNÁNDEZ, A. Y.; ROSAS, F. E.; DOMÍNGUES, X. A. Structure of two eudesmanolides, morifolin A and B. **Heterocycles**, v. 23, n. 7, p. 1601-1602, 1985a.

GONZÁLEZ, A. G.; BARRERA, J. B.; HERNÁNDEZ, A. C. Y.; ROSAS, F. E.; DOMÍNGUEZ, X. A. Eudesmane sesquiterpenes from *Eupatorium quadrangulare*. **Phytochemistry**, v. 24, n. 8, p. 1847-1848, 1985b.

GONZÁLEZ, A. G.; FRAGA, B. M.; GARCÍA, V. P.; HERNÁNDEZ, M. G. Sternbina, una nueva flavanona del *Eupatorium sternbergianum*. **Rev. Latinoamer. Quim.**, v. 14, n. 3, p. 115-117, 1984.

GONZÁLEZ, A. G.; FRAGA, B. M.; HERNANDEZ, M. G.; GARCÍA, V. P. Eupatarone, a 2-acetylbenzofuran from *Eupatorium sternbergianum*. **Phytochemistry**, v. 21, n. 7, p. 1826-1827, 1982.

GONZÁLEZ, A. G.; ARTEAGA, J. M.; FRAGA, B. M.; HERNANDEZ, M. G.; FAYOS, J. Chemistry of the composites. Part 37. The structure of jhanilactone. **Experientia**, v. 34, n. 5, p. 554, 1978 (Chem. Abstr., 1978, 89, 75406h).

GONZÁLEZ, A. G.; ARTEAGA, J. M.; BRETÓN, J. L.; FRAGA, B. M. Five new labdane diterpene oxides from *Eupatorium jhanii*. **Phytochemistry**, v. 16, p. 107-110, 1977.

GONZALES, A. G.; BERMEJO BARRERA, J.; MASSANET, G. M. Chemistry of plants components. XIV. Flavonoids of *Eupatorium macrocephalum*. **An. Quim.**, v. 69, n. 2, p. 229-234, 1973 (Chem. Abstr., 1973, 78, 160059q).

GONZALES, A. G.; BERMEJO BARRERA, J.; BERMEJO BARRERA, J. L.; MASSANET, G. M. Chemistry of Natural compounds. XI. *Eupatorium macrocephalum*. **An. Quim.**, v. 68, n. 3, p. 319-323, 1972 (Chem. Abstr., 1972, 77, 140314v).

GOPALAKRISHNAN, M.; BHAKUNI, D. S.; BOHLMANN, F. Chemical constituents of *Eupatorium chinense* L. **J. Indian Chem. Soc.**, v. 67, p. 930, 1990.

- GUERRERO, C.; CRUZ, V.; SAUCEDO, R. Chemical study of *Eupatorium petiolare* Moc. **Rev. Latinoamer. Quim.**, v. 13, n. 1, p. 33-34, 1982 (*Chem. Abstr.*, 1982, 97, 159554h).
- GUERRERO, C.; SILVA, M.; MALDONADO, E.; MARTÍNEZ, M. Acido eupaglabrico un nuevo compuesto aislado de *Eupatorium glabratum*. H.B.K. **Rev. Latinoamer. Quim.**, v. 9, n. 2, p. 71-75, 1978.
- HABTEMARIAM, S. Cistifolin, an integrin-dependent cell adhesion blocker from the anti-rheumatic herbal drug, gravel root (rhizome of *Eupatorium purpureum*). **Planta Med.**, v. 64, p. 683-685, 1998.
- HAI, M. A.; BISWAS, P. K.; SHIL, K. C.; AHMAD, M. U. Chemical constituents of *Eupatorium odoratum* Linn (Compositae). **J. Bangladesh Chem. Soc.**, v. 4, n. 1, p. 47-49, 1991 (*Chem. Abstr.*, 1992, 116, 148159t).
- HAI, M. A.; SAHA, K.; AHMAD, M. U. Chemical constituents of *Eupatorium odoratum* Linn (Compositae). **J. Bangladesh Chem. Soc.**, v. 8, n. 2, p. 139-142, 1995. (*Chem. Abstr.*, 1996, 125, 216990v).
- HARUNA, M.; YOSHIHISA, S.; KAZUO, I. Structure and conformation of eupafortunin, a new germacrane-type sesquiterpene lactone from *Eupatorium fortunei* TURCZ. **Chem. Pharm. Bull.**, v. 34, p. 5157-5160, 1986.
- HE, K.; MONTENEGRO, G.; HOFFMANN, J. J.; TIMMERMANN, B. N. Diterpenoids from *Baccharis linearis*. **Phytochemistry**, v. 41, n. 4, p. 1123-1127, 1996.
- HENDRIKS, H.; BALRAADJSING, W.; HUIZING, H. J.; BRUINS, A. P. Investigation into the presence of pyrrolizidine alkaloids in *Eupatorium cannabinum* by means of positive and negative ion chemical ionization GC-MS. **Planta Med.**, v. 53, n. 5, p. 456-461, 1987.
- HERZ, W. Chemistry of the Eupatoriinae. **Biochem. Syst. Ecol.**, v. 29, p. 1115-1137, 2001.
- HERZ, W.; KULANTHAIVEL, P. Flavones from *Eupatorium leucolepis*. **Phytochemistry**, v. 21, n. 9, p. 2363-2366, 1982.
- HERZ, W.; KULANTHAIVEL, P. Sesquiterpene lactones of *Eupatorium scabridum*. **Phytochemistry**, v. 21, n. 10, p. 2475-2479, 1982a.
- HERZ, W.; KULANTHAIVEL, P.; SUBRAMANIAN, P. S.; CULVENOR, C. C. J.; EDGAR, J. A. Alkaloids of *Conoclinium coelestinum* (L.) DC., *Eupatorium compositifolium* Walt., and *E. altissimum* L.: Isolation of crystalline intermedine from *C. coelestinum*. **Experientia**, v. 37, n. 7, p. 683-693, 1981a.
- HERZ, W.; GOVINDAN, S. V.; KUMAR, N. Sesquiterpene lactones and other constituents of *Eupatorium lancifolium* and *E. semiserratum*. **Phytochemistry**, v. 20, n. 6, p. 1343-1347, 1981b.

HERZ, W.; GOVINDAN, S. V.; RIESS-MAURER, I.; KREIL, B.; WAGNER, H.; FARKAS, L.; STRELISKY, J. Isolation and synthesis of two new flavones from *Conoclinium coelestinum*. **Phytochemistry**, v. 19, p. 669-672, 1980a.

HERZ, W.; KUMAR, N.; BLOUNT, J. F. A thiol-containing ester side chain in a sesquiterpene lactone from *Eupatorium mikanioides*. Absolute configuration of deacetyleupaserrin and its congeners. **J. Org. Chem.**, v. 45, p. 489-493, 1980b.

HERZ, W.; GOVINDAN, S. V.; BLOUNT, J. F. Tetracyclic analogues of the rosane lactones from *Eupatorium album*. **J. Org. Chem.**, v. 44, n. 17, p. 2999-3003, 1979a.

HERZ, W.; MURARI, R.; GOVINDAN, S. V. Sesquiterpene lactones of *Eupatorium anomalum* and *Eupatorium mohrii*. **Phytochemistry**, v. 18, p. 1337-1341, 1979b.

HERZ, W.; GROOTE, R. DE; MURARI, R.; KUMAR, N. Sesquiterpene lactones of *Eupatorium serotinum*. **J. Org. Chem.**, v. 44, n. 15, p. 2784-2788, 1979c.

HERZ, W.; RAMAKRISHNAN, G. δ -Lactones of polyhydroxy-C₂₆ acids in *Eupatorium pilosum*. **Phytochemistry**, v. 17, p. 1327-1332, 1978.

HERZ, W.; RAMAKRISHNAN, G.; MURARE, R. A glycosidic germacradienolide from *Eupatorium altissimum*. **Phytochemistry**, v. 17, n. 11, p. 1953-1955, 1978a (*Chem. Abstr.*, 1979, 90, 187276t).

HERZ, W.; GROOTE, R. DE; MURARI, R.; BLOUNT, J. F. Sesquiterpene lactones of *Eupatorium recurvans*. **J. Org. Chem.**, v. 43, n. 18, p. 3559-3564, 1978b.

HERZ, W.; KALYANARAMAN, P. S.; RAMAKRISHNAN, G.; BLOUNT, J. F. Sesquiterpene lactones of *Eupatorium perfoliatum*. **J. Org. Chem.**, v. 42, n. 13, p. 2264-2271, 1977.

HERZ, W.; SHARMA, R. P. New hydroxylated *ent*-kauranoic acids from *Eupatorium album*. **J. Org. Chem.**, v. 41, n. 6, p. 1021-1026, 1976a.

HERZ, W.; SHARMA, R. P. Sesquiterpene lactones of *Eupatorium hyssopifolium*. A germacranolide with an unusual lipid ester side chain. **J. Org. Chem.**, v. 41, n. 6, p. 1015-1020, 1976b.

HERZ, W.; GIBAJA, S.; BHAT, S. V.; SRINIVASAN, A. Dihydroflavonols and other flavonoids of *Eupatorium species*. **Phytochemistry**, v. 11, p. 2859-2863, 1972.

HIGUERA, B. L.; ESPITIA DE PEREZ, C. Isolation of 5,4'-didihydroxy-6,7-dimethoxy-3-O-glycosylflavone of *Ageratina glyptophlebia* and characterization of its aglycon. **Rev. Colomb. Quim.**, v. 18, n. 1-2, p. 55-60, 1989 (*Chem. Abstr.*, 1991, 114, 39201p).

HOENEISEN, M.; SAMMES, P. G.; SILVA, M.; WATSON, W. H. A new diterpenic acid and other constituents from *Eupatorium salvia*. **Rev. Latinoamer. Quim.**, v. 10, n. 1, p. 37-40, 1979 (*Chem. Abstr.*, 1979, 91, 20794u).

HUBERT, T. D.; OKUNADE, A. L.; WIEMER, D. F. Quadrangolide, a heliangolide from *Eupatorium quadrangularae*. **Phytochemistry**, v. 26, n. 6, p.1751-1753, 1987.

IRWIN, M. A.; GEISSMAN, T. A. Sesquiterpene lactones of *Artemisia* species. New lactones from *A. arbuscula* ssp. *Arbuscula* and *A. tripartita* ssp. *rupicola*. **Phytochemistry**, v. 8, p. 2411-2416, 1969.

ITO, K.; SAKAKIBARA, Y.; HARUNA, M. Seven guaianolides from *Eupatorium chinense*. **Phytochemistry**, v. 21, n. 3, p. 715-720, 1982.

ITOH, T.; KIKUCHI, Y.; TAMURA, T.; MATSUMOTO, T. Co-occurrence of chondrillasterol and spinasterol in two cucurbitaceae seeds as shown by ¹³C NMR. **Phytochemistry**, v. 20, n. 4, p. 761-764, 1981.

ITO, K.; SAKAKIBARA, Y.; HARUNA, M. New sesquiterpene lactones from *Eupatorium chinense* var. *simplicifolium* (Makino) Kitam. **Chem. Lett.**, v. 12, p. 1473-1476, 1979a.

ITO, K.; SAKAKIBARA, Y.; HARUNA, M.; LEE, K.-H. Four new germacranolides from *Eupatorium lindleyanum* DC. **Chem. Lett.**, v. 12, p. 1469-1472, 1979b.

ITO, K.; SAKAKIBARA, Y.; HARUNA, M. New sesquiterpene lactones from *Eupatorium sachalinense*. **Chem. Lett.**, v. 12, p. 1503-1506, 1979c.

IWALEWA, E. O., IWALEWA, O. J., ADEBOYE, J. O. Analgesic, antipyretic, anti-inflammatory effects of methanol, chloroform and ether extracts of *Vernonia cinerea* Less leaf. **J. Ethnopharmacol.**, v. 86, n. 2, p. 229-234, 2003.

JAIN, T. C.; STRIHA, R. J. Semmler's hydrocarbon from *Eupatorium ayapana*. **Phytochemistry**, v. 15, p. 847-848, 1976.

JAKUPOVIC, J.; SUN, H.; BOHLMANN, F.; KING, R. M. Further sesquiterpene lactones from *Eupatorium altissimum*. **Planta Med.**, v. 53, n. 1, p. 97-98, 1987.

JAKUPOVIC, J.; ELLMAUERER, E.; BOHLMANN, F.; WHITTEMORI, A.; GAGE, D. Diterpenes from *Eupatorium turbinatum*. **Phytochemistry**, v. 25, n. 11, p. 2677-2678, 1986a.

JAKUPOVIC, J.; PATHAK, V. P.; BOHLMANN, F.; GAGE, D.; DILLON, M. O. Sesquiterpene lactones from *Helogyne hutchisonii*. **Phytochemistry**, v. 25, n. 11, p. 2563-2565, 1986b.

KAWAZU, K.; FURUBAYASHI, M.; NAKAJIMA, S. Search for insect development inhibitors in plants. Isolation and structure elucidation of two new guaianolides, insect larval growth inhibitors, from leaves of *Eupatorium japonicum*. **Nippon Kagaku Kaishi**, n. 5, 678-683, 1981 (*Chem. Abstr.*, 1981, 95, 58065c).

KIEM, P. V.; MINH, C. V.; HUONG, H. T.; NAM, N. H.; LEE, J. J.; KIM, Y. H. Pentacyclic triterpenoids from *Mallotus apelta*. **Arch. Pharm. Res.**, v. 27, n. 11, p. 1109-1113, 2004.

KIM, J.; MARSHALL, M. R.; WEI, Cheng-i. Antibacterial activity of some essential oil components against five foodborne pathogens. **J. Agric. Food. Chem.**, v. 43, p. 2839-2845, 1995.

KING, R. M.; ROBINSON, H. **The genera of the Eupatorieae (Asteraceae). Monographs in Systematic Botany.** United States: Missouri Botanical Garden, 1987.

KUPCHAN, S. M.; JARVIS, B. B.; DAILEY, R. G.; BRIGHT, J. W.; BRYAN, R. F.; SHIZURI, Y. Baccharin. A novel potent antileukemic trichothecene triepoxide from *Baccharis megapotamica*. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 98, n. 22, 1976.

KUPCHAN, S. M.; MARUYAMA, M.; HEMINGWAY, R. J.; HEMINGWAY, J. C.; SHIBUYA, S.; FUGITA, T. Structural elucidation of novel tumor-inhibitory sesquiterpene lactones from *Eupatorium cuneifolium*. **J. Org. Chem.**, v. 38, n. 12, p. 2189-2196, 1973a.

KUPCHAN, S. M.; FUJITA, T.; MARUYAMA, M.; BRITTON, R. W. The isolation and structural elucidation of eupaserrin and deacetyeupaserrin, new antileukemic sesquiterpene lactones from *Eupatorium semiserratum*. **J. Org. Chem.**, v. 38, n. 7, p. 1260-1264, 1973b.

KUPCHAN, S. M.; MARUYAMA, M.; HEMINGWAY, R. J.; HEMINGWAY, J. C.; SHIBUYA, S.; FUJITA, T.; CRADWICK, P. D.; HARDY, A. D. U.; SIM, G. A. Eupacunin, a novel antileukemic sesquiterpene lactones from *Eupatorium cuneifolium*. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 93, n. 19, 1971.

KUPCHAN, S. M.; SIGEL, C. W.; HEMINGWAY, J. R.; KNOX, J. R.; UDAYAMURTHY, M. S. Tumor inhibitors-XXXIII. Cytotoxic flavones from *Eupatorium species*. **Tetrahedron**, v. 25, p. 1603-1615, 1969a.

KUPCHAN, S. M.; KELSEY, J. E.; MARUYAMA, M.; CASSADY, J. M.; HEMINGWAY, J. C.; KNOX, J. R. Tumor inhibitors-XLI. Structural elucidation of tumor-inhibitory sesquiterpene lactones from *Eupatorium rotundifolium*. **J. Org. Chem.**, v. 34, n. 12, p. 3876-3883, 1969b.

KUPCHAN, S. M.; SIGEL, C. W.; KNOX, J. R.; UDAYAMURTHY, M. S. Tumor inhibitors. XXXVI. Eupatin and eupatoretin, two cytotoxic flavonols from *Eupatorium semiserratum*. **J. Org. Chem.**, v. 34, n. 5, p. 1460-1463, 1969c.

KUPCHAN, S. M.; KELSEY, J. E.; MASAO, M.; CASSADY, J. M. Eupachlorin acetate, a novel chloro-sesquiterpenoid lactone tumor inhibitor from *Eupatorium rotundifolium*. **Tetrahedron Lett.**, n. 31, p. 3517-3520, 1968.

KUPCHAN, S. M.; HEMINGWAY, J. C.; CASSADY, J. M.; KNOX, J. R. The Isolation and structural elucidation of eupatorin acetate, a new guaianolide tumor inhibitor from *Eupatorium rotundifolium*. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 89, n. 2, p. 465-467, 1967.

LAI, C.-F.; CHEN, C.-H. Studies on the constituents of *Eupatorium fortunei* Turcz. **T'ai-wan Yao Hsueh Tsa Chih.**, v. 30, n. 2, p. 103-113, 1978 (*Chem. Abstr.*, 1980, 92, 124927b).

- LANG, G.; PASSREITER, C. M.; MEDINILLA, B.; CASTILLO, J.-J.; WITTE, L. Non-toxic pyrrolizidine alkaloids from *Eupatorium semialatum*. **Biochem. Syst. Ecol.**, v. 29, p. 143-147, 2001.
- LANG, G.; PASSREITER, C. M.; MEDINILLA, B. E.; CASTILLO, J.-J. Eudesmanolides and futher terpenes from the leaves of *Eupatorium semialatum*. **Z. Naturforsch.**, v. 55c, p. 511-515, 2000.
- LE-VAN, N.; PHAM, T. V. C. Two new flavones from *Eupatorium coelestinum*. **Phytochemistry**, v. 18, p. 1859-1861, 1979.
- LEE, K.-H.; KIMURA, T.; HARUNA, M.; MCPHAIL, A. T.; ONAN, K. D.; HUANG, H.-C. Structure and stereochemistry of Eupaformosanin, a new antileukemic and antisarcoma germacranolide from *Eupatorium formosanum*. **Phytochemistry**, v. 16, p. 1068-1070, 1977.
- LEE, K.-H.; KIMURA, T.; OKAMOTO, M.; COWHERD, C. M.; MCPHAIL, A. T.; ONAN, K. D. The structure and stereochemistry of Eupahyssopin, a new antitumor germacranolide from *Eupatorium Hyssopifolium*. **Tetrahedron Lett.**, n. 14, p. 1051-1054, 1976.
- LEE, K.-H.; HUANG, H.-C.; HUANG, E.-S.; FURUKAWA, H. Antitumor agents II: Eupatolide, a new cytotoxic principle from *Eupatorium formosanum* Hay. **J. Pharm. Sci.**, v. 61, n. 4, p. 629-631, 1972.
- LEONG, Y.-W.; HARRISON, L. J. (20R,23E)-Eupha-8,23-diene-3 β ,25-diol from *Tripetalum cymosum*. **Phytochemistry**, v. 50, p. 849-857, 1999.
- LI, R.; DING, Z.; DING, J. Chemical constituents from *Eupatorium adenophorum*. **Yunnan Zhiwu Yanjiu.**, v. 19, n. 2, p. 196-200, 1997. (*Chem. Abstr.*, 1997, 127, 343875c).
- LIU, K.; ROEDER, E.; CHEN, H. L.; XIU, X. J. Pyrrolizidine alkaloids from *Eupatorium fortunei*. **Phytochemistry**, v. 31, n. 7, p. 2573-2574, 1992.
- LOBITZ, G. O.; TAMAYO-CASTILLO, G.; POVEDA, L.; MERFORT, I. Kaurene diterpenes from *Mikania vitifolia*. **Phytochemistry**, v. 49, n. 3, p. 805-809, 1998.
- LOCOCK, R. A.; BEAL, J. L.; DOSKOTCH, R. W. Alkaloids constituents of *Eupatorium serotinum*. **Lloydia**, v. 29, n. 3, p. 201-205, 1966 (*Chem. Abstr.*, 1966, 65, 17360h).
- LOPES, J. L. C.; LOPES, J. N. C. The flavonoids of *Eupatorium pedale* DC. **Rev. Latinoamer. Quim.**, v. 10, p. 36-37, 1979.
- LORENZI, H.; MATOS, F. J. A. **Plantas medicinais no Brasil: nativas e exóticas**. São Paulo: Plantarum, 2002.
- LYB, G.; KNORRE, A.; SCHMIDT, T. J.; PAHL, H. L.; MERFORT, I. The anti-inflammatory sesquiterpene lactone helenalin inhibits the transcription factor NF-kB by directly targeting p65. **J. Biol. Chem.**, v. 273, n. 50, p. 33508-33516, 1998.

MAHATO, S. B.; KUNDU, A. P. ^{13}C NMR spectra of pentacyclic triterpenoids – A compilation and some salient features. **Phytochemistry**, v. 37, n. 6, p. 1517-1575, 1994.

ROSAS-ROMERO, A.; MANCHADO, C. M.; CRESCENTE, O.; ACOSTA, M.; CURINI, M.; EPIFANO, F.; MARCOTULLIO, O. R.; TUBARO, A.; SOSA, S. Anti-inflammatory sesquiterpene lactones from *Louthergia ballotaefolia*. **Planta Med.**, v. 68, p.843-845, 2002.

MANCHAND, P. S.; BLOUNT, J. F.; MCCABE, T.; CLARDY, J. Structure of evillosin, a novel labdane diterpenoid lactone from *Eupatorium villosum* Sw. **J. Org. Chem.**, v. 44, n. 8, p. 1322-1324, 1979.

MARKHAM, K. R.; TERNAI, B.; STANLEY, R.; GEIGER, H.; MABRY, T. J. Carbon-13 NMR studies of flavonoids-III. Naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives. **Tetrahedron.**, v. 34, p. 1389-1397, 1978.

MARTINEZ-VAZQUEZ, M.; VAZQUEZ GARCIA, H. M.; TOSCANO, R. A.; ESPINOSA PEREZ, G. Methylated flavones from *Conoclidium greggii*. **J. Nat. Prod.**, v. 58, n. 8, p. 1410-1413, 1993.

MARTINOD, P.; ARTEAGA, M. Flavonoids of the *Eupatorium glutinosum* (matico). **Politecnica**, v. 5, n. 1, p. 51-52, 1980 (*Chem. Abstr.*, 1981, 95, 183868t).

MARTIUS, C. F. P DE. **Flora Brasiliensis**. New York: Monachii, 1967. v. 6. pars. I.

MASÍS, A. et al. Species Page de *Baccharis trinervis* (Asteraceae). Area de Conservación Guanacaste, Costa Rica, 2000. Disponível via Internet em: www.acguanacaste.ac.cr/paginas_especie/planta.... Acesso em 12 de dez. 2005.

MATOS, F. J. A. **Farmácias vivas**. 2. ed. Fortaleza: EUFC, 1994.

MCPHAIL, A. T.; ONAN, K. D.; LEE, K.-H.; IBUKA, T.; HUANG, H.-C. Structure and stereochemistry of eupafornonin, a novel cytotoxic sesquiterpene lactone from *Eupatorium formosanum* Hay. **Tetrahedron Lett.**, n. 36, p. 3203-3206, 1974.

MESQUITA, A. A. L.; CORRÊA, D. DE B.; PÁDUA, A. P. DE; GUEDES, M. L. O.; GOTTLIEB, O. R. Flavonoids from four Compositae species. **Phytochemistry**, v. 25, n. 5, p. 1255-1256, 1986.

METWALLY, A. M.; EKEJIUBA, E. C. Methoxylated flavonols and flavanones from *Eupatorium odoratum*. **Planta Med.** v. 42, p. 403-405, 1981.

MILITÃO, G. C. G.; ALBUQUERQUE, M. R. J. R.; PESSOA, O. D. L.; PESSOA, C.; MORAES, M. E. A.; MORAES, M. O. DE; COSTA-LOTUFO, L. V. **Pharmazie**, v. 59, n. 12, p. 965-966, 2004.

MISKI, M.; GAGE, D. A.; MABRY, T. J. Sesquiterpene lactones of *Piptothrix pubens*. **Phytochemistry**, v. 26, n. 12, p. 3277-3280, 1987.

- MORALES, I. DEL V.; DE LA FUENTE, J. R.; SOSA, V. E. Components of *Eupatorium saltense*. **An. Asoc. Quim. Argent.**, v. 79, n. 3-4, p. 141-144, 1992. (*Chem. Abstr.*, 1992, 117, 147182d).
- MORENO, B.; DELLE MONACHE, G.; DELLE MONACHE, F.; MARINI-BETTOLO, G. B. Flavones and kauranoid diterpenes from *Eupatorium tinifolium* H.B.K. **Planta Med.**, v. 35, n. 6, p. 457-464, 1980.
- MUSCHIETTI, L.; GORZALCZANY, S.; FERRARO, G.; ACEVEDO, C.; MARTINO, V. Phenolic compounds with anti-inflammatory activity from *Eupatorium buniifolium*. **Planta Med.** v. 67, p. 743-744, 2001.
- MUSCHIETTI, L.; MARTINO, V.; FERRARO, G.; COUSSIO, J. 5,7,5'-Trihydroxy-3,6,2',4'-tetramethoxyflavone from *Eupatorium buniifolium*. **Phytochemistry**, v. 36, n. 4, p. 1085-1086, 1994.
- NAIR, A. G. R.; GUNASEGARAN, R.; KRISHNAN, S.; BAYET, C.; VOIRIN, B. Flavonol glycosides from leaves of *Eupatorium glandulosum*. **Phytochemistry**, v. 40, n. 1, p. 283-285, 1995.
- NAIR, A. G. R.; JAYAPRAKASAM, R.; GUNASEKARAN, R.; BAYET, C.; VOIRIN, B. 6-Hydroxykaempferol 7-(6''-caffeoylglucoside) from *Eupatorium glandulosum*. **Phytochemistry**, v. 33, n. 5, p. 1275-1276, 1993.
- NAIR, A. G. R.; SIVAKUMAR, R. 6-Hydroxykaempferol 6,4'-dimethyl ether 3-galactoside from *Eupatorium glandulosum*. **Phytochemistry**, v. 29, n. 3, p. 1011-1012, 1990.
- NAKAJIMA, S.; KAWAZU, K. Search for insect development inhibitors in plants. Part VII. Coumarin and euponin, two inhibitors for insect development from leaves of *Eupatorium japonicum*. **Agric. Biol. Chem.**, v. 44, n. 12, p. 2893-2899, 1980 (*Chem. Abstr.*, 1981, 94, 61717b).
- NAKAJIMA, S.; KAWAZU, K. Search for insect development inhibitors in plants. Part III. Euponin: a new epoxy sesquiterpene lactone inhibiting insect development from *Eupatorium japonicum*. **Heterocycles**, v. 10, p. 117-121, 1978 (*Chem. Abstr.*, 1979, 91, 5373n).
- NASCIMENTO, A. M. DO; OLIVEIRA, D. C. R. DE. Kaurene diterpenes and other chemical constituents from *Mikania stipulacea* (M. Vahl) Willd. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 12, n. 4, p. 552-555, 2001.
- NAVARRO GARCÍA, V. M.; GONZALEZ, A.; FUENTES, M.; AVILES, M.; RIOS, M. Y.; ZEPEDA, G.; ROJAS, M. G. Antifungal activities of nine traditional mexican medicinal plants. **J. Ethnopharmacol.**, v. 87, n. 1, p. 85-88, 2003.
- NELSON, P.; ASPLUND, R. O. Three guaianolides from *Bahia oppositifolia*. **Phytochemistry**, v. 22, n. 12, p. 2755-2757, 1983.
- OBER, A. G.; URBATSCH, L. E.; FISCHER, N. H. Guaianolides and chromenes from *Calea* species. **Phytochemistry**, v. 24, n. 4, p. 795-799, 1985.

OBER, A. G.; QUIJANO, L.; URBATSCH, L. E.; FISCHER, N. H. Guaianolides from *Calea subcortada*. **Phytochemistry**, v. 23, n. 6, p. 1289-1292, 1984a.

OBER, A. G.; QUIJANO, L.; FISCHER, N. H. Eudesmanolides, trichomatolides B-E, and a heliangolide from *Calea trichomata*. **Phytochemistry**, v. 23, n. 7, p. 1439-1443, 1984b.

OBERTI, J. C.; SOSA, V. E.; KULANTHAIVEL, P.; HERZ, W. *Ent*-norlabdane triols from *Austroeupatorium inulaefolium*. **Phytochemistry**, v. 23, p. 2003-2006, 1984.

OHNO, N.; MABRY, T. J. Germacranolides in *Helianthus mollis*. **Phytochemistry**, v. 18, p. 1003-1006, 1979.

OKUNADE, A. L.; WIEMER, D. Ant-repellent sesquiterpene lactones from *Eupatorium quadrangulatae*. **Phytochemistry**, v. 24, n. 6, p. 1199-1201, 1985.

OLIVEIRA, B. H.; NAKASHIMA, T.; SOUZA FILHO, J. D.; FREHSE, F. L.; HPLC analysis of flavonoids in *Eupatorium littorale*. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 12, n. 2, p. 243-246, 2001.

PAGANI, F.; Constituents of *Eupatorium cannabinum* L., var. *syriacum* (Jacq.) (Compositae). Note III. Isolation of dammaradienyl acetate and pyrrolizidine alkaloids. **Boll. Chim. Farm.**, v. 129, n. 9, p. 281-282, 1990 (*Chem. Abstr.*, 1991, 115, 228434y).

PAGANI, F.; ROMUSSI, G. Constituents of *Eupatorium cannabinum* var *syriacum*. **Farmaco**, v. 22, n. 12, p. 771-785, 1967 (*Chem. Abstr.*, 1968, 68, 46990e).

PATNAIK, S.; SUBRAMANYAM, V. R.; BAPAJI, M.; KOLE, C. R. Antibacterial and antifungal activity of aromatic constituents of essential oils. **Microbios.**, v. 89, n. 358, p. 39-46, 1997.

PATRA, A.; MUKHOPADHYAY, A. K.; MITRA, A. K. Constituents of *Eupatorium riparium* Regel. **J. Indian Chem. Soc.**, v. 58, p. 1124-1125, 1981.

PEDERSEN, E. Echinatine and supinine: pyrrolizidine alkaloids from *Eupatorium cannabinum*. **Phytochemistry**, v. 14, p. 2086-2087, 1975.

PÉREZ-GARCÍA, MARÍN, E.; PARELLA, T.; ADZET, T.; CAÑIGUERAL, S. activity of taraxasteryl acetate on inflammation and heat shock protein synthesis. **Phytomedicine**, v. 12, p. 278-284, 2005.

QUIJANO, L.; CALDERÓN, J. S.; GÓMEZ, G. F.; GARDUÑO, J. T.; RÍOS, C. T. Deltoidin A and B, two new germacrolides from *Eupatorium deltoideum*. **Phytochemistry**, v. 19, p. 1975-1977, 1980.

QUIJANO, L.; MALANCO, F.; RÍOS, T. The structure of eupalin and eupatolin. Two new flavonol rhamnosides isolated from *Eupatorium ligustrinum* D.C. **Tetrahedron**, v. 26, n. 12, p. 2851-2859, 1970.

- RAGASA, C. Y.; TEPORA, M.; RIDEOUT, J. A. Antimicrobial chromenes from *Eupatorium toppingianum*. **Chem. Res. Commun.**, v. 7, p. 48-53, 1998 (*Chem. Abstr.*, 1999, 130, 107568w).
- RAHALISON, L.; BENATHAN, M.; MONOD, M.; FRENK, E.; GUPTA, M. P.; SOLIS, P. N.; FUZZATI, N.; HOSTETTMANN. Antifungal principles of *Baccharis pedunculata*. **Planta Med.**, v. 61, n. 4, p. 360-362, 1995.
- RETIEF, E. The tribe Eupatorieae (Asteraceae) in Southern Africa. p. 81-89, 2002. In: Fifth International Workshop on Biological Control and Management of *Chromolaena odorata*. Africa, October, 2000. Disponível via Internet em: <http://www.ehs.cdu.edu.au/chromolaena/fifth/pdf/TribeEupatorieae.pdf>. Acesso em 21 jan. 2006.
- RIOS, M. Y.; AGUILAR-GUADARRAMA, A. B.; NAVARRO, V. Two new benzofuranes from *Eupatorium aschenbornianum* and their antimicrobial activity. **Planta Med.**, v. 69, p. 967-970, 2003.
- ROBBERS, J. E.; SPEEDIE, M. K.; TYLER, V. E. **Farmacognosia e Farmacobiotecnologia**. São Paulo: Premier, 1997.
- RODRÍGUEZ, J.; TELLO, H.; QUIJANO, L.; CALDERÓN, J.; GÓMEZ, F.; ROMO, J.; RÍOS, T. Flavonoides de plantas mexicanas aislamiento y estructura de la santina y de la glucoferida. **Rev. Latinoamer. Quim.**, v. 5, n. 1, p. 41-53, 1974.
- ROJAS, A.; CASTRO, V.; CICCIO, J. F.; TAMAYO, G. Phytochemical study of *Ageratina ligustrina* (D.C.) King et Rob. (Compositae). **Ing. Cienc. Quim.**, v. 12, n. 1-2, p. 10-11, 1988 (*Chem. Abstr.*, 1990, 112, 73777z).
- ROMO DE VIVAR, A.; CUEVAS, L. A.; GUERRERO, C. Eupaglabrin, a terpene from *Eupatorium glabratum*. **Rev. Latinoamer. Quim.**, v. 2, n. 1, p. 32-34, 1971 (*Chem. Abstr.*, 1971, 75, 45625x).
- ROMO, J.; RÍOS, T.; QUIJANO, L. Ligustrin, a guaianolide isolated from *Eupatorium ligustrinum* DC. **Tetrahedron**, v. 24, p. 6087-6091, 1968.
- RÜCKER, G.; SCHENKEL, E. P.; MANNS, D.; MAYER, R.; HAUSEN, B. M.; HEIDEN, K. Allergenic sesquiterpene lactones from *Eupatorium cannabinum* L. and *Kaunia rufescens* (Lund ex de Candolle). **Nat. Toxins**, v. 5, p. 223-224, 1997.
- RÜCKER, G.; SCHENKEL, E. P.; MANNS, D.; MAYER, R.; HEIDEN, K.; HEINZMANN, B. M. Sesquiterpene peroxides from *Senecio selloi* and *Eupatorium rufescens*. **Planta Med.**, v. 62, p. 565-566, 1996.
- SACILOTTO, A. C. B.; VICHNEWSKI, W.; HERZ, W. *ent*-Kaurene diterpenes from *Gochnatia polymorpha* var. *Polymorpha*. **Phytochemistry**, v. 44, n. 4, p. 659-661, 1997.
- SAGAREISHVILI, T. G. Flavonoids of *Eupatorium micranthum*. **Khim. Prir. Soedin.**, n. 5, p. 710, 1985 (*Chem. Abstr.*, 1986, 104, 85437m).

SAGAREISHVILI, T. G.; ALANIYA, M. D.; KEMERTELIDZE, E. P. Nonpolar components of *Eupatorium cannabinum*. **Khim. Prir. Soedin.**, n. 1, p. 106-107, 1981a (*Chem. Abstr.*, 1981, 95, 3377a).

SAGAREISHVILI, T. G.; ALANIYA, M. D.; TSITSISHVILI, V. G.; KEMERTELIDZE, E. P. Micrantoside - A new glycoside from *Eupatorium micranthum*. **Khim. Prir. Soedin.**, n. 3, p. 298-303, 1981b (*Chem. Abstr.*, 1981, 95, 220270q).

SAGAREISHVILI, T. G. Composition of the nonpolar part of *Eupatorium micranthum*. **Khim. Prir. Soedin.**, n. 6, p. 833, 1980 (*Chem. Abstr.*, 1981, 94, 136163d).

SKAL TSA, H.; LAZARI, D.; GARCIA, B.; PEDRO, J. R.; SOKOVIC, M.; CONSTANTINIDIS, T. Sesquiterpene lactones from *Centaurea achaia*, a Greek endemic species: antifungal activity. **Z. Naturforsch.**, v. 55c, p. 534-539, 2000.

SANABRIA-GALINDO, A.; ARCINIEGAS, N.; SUAREZ, I. Thymol and carvacrol: compounds responsible for the antimicrobial activity of *Ageratina ibaguensis*. **Rev. Colomb. Cienc. Quim. – Farm.**, v. 28, p. 83-88, 1999 (*Chem. Abstr.*, 2000, 133, 2277j).

SATO, M. E.O.; MOREIRA, E. A. Flavonoids in *Eupatorium littorale* Cabrera. **Trib. Farm.**, v. 53, n. 1, p. 13-27, 1985 (*Chem. Abstr.*, 1987, 107, 172514q).

SCHMEDA, G.; PACHECO, P.; SILVA, M. Flavonoids of *Eupatorium leave* D.C. **Rev. Latinoamer. Quim.**, v. 14, n. 1, p. 36-37, 1983.

SHEN, Y.-C.; LO, K.-L.; KUO, Y. H.; KHALIL, A. T. Cytotoxic sesquiterpene lactones from *Eupatorium kiirunense*, a coastal plant of Taiwan. **J. Nat. Prod.**, v. 68, n. 5, p.745-750, 2005.

SHIMADA, H.; SAWADA, T. Constituents of the leaves of *Eupatorium japonica*. **Yakugaku Zasshi**, v. 77, p. 1246-1247, p. 1957 (*Chem. Abstr.*, 1957, 52, 3930c).

SHRINER, R. L.; HERMANN, C. K.; MORRILL, T. C.; CURTIN, D. Y.; FUSON, R. C. **The systematic identification of organic compounds**. 8th ed. United States: John Wiley & Sons Inc., 2004.

SHUKLA, V. S.; BARUA, N. C.; CHOWDHURY, P. K.; SHARMA, R. P.; BORDOLOI, M.; RYCHLEWSKA, U. Absolute stereochemistry of the cadinenes from *Eupatorium trapezoideum*. **Tetrahedron**, v. 42, n. 4, p. 1157-1167, 1986.

SIANI, A. C. Óleos essenciais: potencial anti-inflamatório. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, n. 6, p. 38-43, 2000. Disponível via Internet em: <http://www.biotecnologia.com.br/>

SIEBERTZ, R.; PROKSCH, P.; WRAY, V.; WITTE, L. Accumulation and biosynthesis of benzofurans in root cultures of *Eupatorium cannabinum*. **Phytochemistry**, v. 28, n. 3, p. 789-793, 1989.

SILVEIRA, R. S.; PESSOA, O. D. L. **Constituintes micromoleculares de plantas do Nordeste com potencial farmacológico**. Fortaleza: Expressão Gráfica, 2005.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C. P. DE; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. **Farmacognosia**. 2 ed. Rio Grande do Sul: UFSC, 2000.

SNYDER, F. H. The vitamin C carotene contents of several herbs and flowers used on the Ayur-Vedic system of medicine. **J. Indian Chem. Soc.**, v. 24, p. 358-360, 1947 (*Chem. Abstr.*, 1948, 42, 6990g).

SOM, U. K.; SIL, A. K.; HAQUE, K. E.; DUTTA, C. P. Oxidation products of taraxasteryl acetate and molecular rearrangement of its epoxide. **J. Indian Chem. Soc.**, v. 65, p. 604-606, 1988.

SRI MULVANI, M.; MAKIN, I. H. M.; SOEGIHARDJO, C. J. Structural elucidation of cytotoxic pentacyclic triterpenes and sterols from leaves of *Eupatorium inulaefolium* H.B.K. **Maj. Farm. Indones**, v. 7, n. 3, p. 127-138, 1996 (*Chem. Abstr.*, 1998, 128, 106294a).

STEFANOVIC, M.; SOLAJA, B.; DERMANOVIC, M.; MILOVANOVIC, M. Chemical investigations of the plant species of *Eupatorium cannabinum* L. (Compositae). **J. Serb. Chem. Soc.**, v. 51, n. 12, p. 575-581, 1986 (*Chem. Abstr.*, 1987, 107, 233055q).

STEVENS, J. F.; ELEMA, E. T.; WOLLENWEBER, E. Exudate Flavonoids of *Eupatorium cannabinum*. **Biochem. Syst. Ecol.**, v. 23, n. 4, p. 451-452, 1995.

STENHAGEN, E.; ABRAHAMSON, S.; MCLAFFERTY F. W. **Registry of mass spectral data base**. Government Printing Office, Washington DC, 1974.

TAHARA, S.; YOSHIDA, M.; MIZUTANI, J.; KITAMURA, C.; TAKAHASHI, S. Sex stimulant to the male American cockroach in Compositae plants. **Agric. Biol. Chem.**, v. 39, n. 7, p. 1517-1518, 1975 (*Chem. Abstr.*, 1975, 83, 111454j).

TAKAHASHI, T.; UTAGAWA, S; MURAE, T. The antitumor agents eupasimplicin A and B of *Eupatorium chinense simpliciflorum*. **Chem. Soc. Japan**, p. 276-278, 1979a (*Chem. Abstr.*, 1980, 93, 114734t).

TAKAHASHI T.; ICHIMURA, T.; MURAE, T. Hiyodorilactones D, E and F, New cytotoxic sesquiterpene lactones from *Eupatorium sachalinense* Makino. **Chem. Pharm. Bull.**, v. 27, n. 10, p. 2539-2543, 1979b.

TAKAHASHI, T.; ICHIMURA, T.; MURAE, T. Antitumor agents of *Eupatorium sachalinense*. Hiyodorilactone D, E, and F. **Chem. Soc. Japan**, p. 273-275, 1979c (*Chem. Abstr.*, 1980, 93, 114733s).

TAKAHASHI, T.; MURAKAMI, T.; UTAGAWA, A.; NAKAYAMA, I.; YOSHIOKA, O. Anticarcinogenic substances in *Eupatorium chinese*. (Nippon Kayaku Co. Ltda.) **Jpn. Kokai Tokkyo Koho**. 80 45,652 (Cl. C07D307/93), 31 Mar. 1980, Appl. 78/119,279, 29 Sept. 1978a (*Chem. Abstr.*, 1980, 93, 66582t).

TAKAHASHI T.; ETO, H.; ICHIMURA, T.; MURAE, T. Hiyodorilactones A and B, New tumor inhibitory germacradienolides from *Eupatorium sachalinense* Makino. **Chem. Lett.**, v. 12, p. 1345-1348, 1978b.

TALAPATRA, S. K.; BHAR, D. S.; CHAKRABORTI, R.; TALAPATRA, B. Terpenoids and related compounds. Part 36: Eupacannol, a pentacyclic triterpene of a new skeletal type, and other chemical constituents from *Eupatorium cannabinum*. **J. Indian Chem. Soc.**, v. 80, n. 12, p. 1209-1216, 2003.

TALAPATRA, S. K.; PAL, M. K.; MALLIK, A. K.; TALAPATRA, B. Chemical constituents of *Eupatorium erythropappum*: Eupathronoside - A new flavanone glucoside and (-)-1S,2R,4S,5R,-2,5-dihydroxy-*p*- menthane-A new monoterpene diol. **J. Indian Chem. Soc.**, v. 62, p. 999-1002, 1985.

TALAPATRA, B.; MUKHOPADHYAY, R.; TALAPATRA, S. K. Terpenoids and related compounds. Part XIV. Chemical constituents of *Eupatorium riparium* Regal. **J. Indian Chem. Soc.**, v. 55, n. 3, p. 296-297, 1978 (*Chem. Abstr.*, 1978, 89, 180196n).

TALAPATRA, S. K.; BHAR, D. S.; TALAPATRA, S. K. Terpenoids & related compounds. Part XIII – Epoxylupeol, a new triterpenoid from *Eupatorium odoratum*. **J. Indian Chem. Soc.**, v. 15B, p. 806-807, 1977.

TALAPATRA, S. K.; BHAR, D. S.; TALAPATRA, B. Dammaradienyl acetate and taraxasterol from *Eupatorium cannabinum*. Mass spectrometric study of dammaradienyl acetate and its derivatives. **Aust. J. Chem.**, v. 27, n. 5, p. 1137-1142, 1974a (*Chem. Abstr.*, 1974, 81, 47424d).

TALAPATRA, S. K.; BHAR, D. S.; TALAPATRA, B. Flavonoid and terpenoid constituents of *Eupatorium odoratum*. **Phytochemistry**, v. 13, p. 284-285, 1974b.

TAMAYO-CASTILLO, G.; JAKUPOVIC, J.; BOHLMANN, F.; ROJAS, A.; CASTRO, V.; KING, R. M. Germacranolides and other constituents from *Ageratina* species. **Phytochemistry**, v. 27, n. 9, p. 2893-2897, 1988.

TAYLOR, D. R.; WRIGHT, J. A. Chromenes from *Eupatorium riparium*. **Phytochemistry**, v. 10, n. 7, p. 1665-1667, 1971.

TOIGO, L.; OLIVEIRA, R. F.; OLIVEIRA, F.; MARQUEZ, M. O. M. Caracterização farmacobotânica, estudo do óleo essencial e atividade antimicrobiana da erva de São Simão *Vernonia scorpioides* (Lam.) Pers. **Rev. Bras. Farm.**, v. 85, n. 2, p. 49-55, 2004.

TORI, M.; OHARA, Y.; NAKASHIMA, K.; SONO, M. Thymol derivatives from *Eupatorium fortunei*. **J. Nat. Prod.**, v. 64, p. 1048-1051, 2001.

- TORI, M.; TAKEICHI, Y.; KUGA, H.; NAKASHIMA, K. SONO, M. Two new chlorine-containing germacranolides, eupaglehnins E and F from *Eupatorium glehni*. **Heterocycles**, v. 62, n. 3, p. 1075-1078, 2000.
- TORRENEGRA, R.; ROBLES, J.; PEDROZO, J.; PESCADOR, B. (-)- β -D-18-Glucopyranosyl-9,15-dihydroxykaurenoate, a new diterpene glycoside from *Ageratina vacciniaefolia*. **Molecules**, v. 4, M92, 1999a (*Chem. Abstr.*, 1999, 131, 113629d).
- TORRENEGRA, R.; ROBLES, J.; PEDROZO, J. A new diglycoside of diterpene from *Ageratina vacciniaefolia*. **Molecules**, v. 4, M94, 1999b (*Chem. Abstr.*, 1999, 131, 113632z).
- TORRENEGRA, G. R.; ROBLES, C. J.; PEDROZO, P. J. Terpenes and flavonoids from *Ageratina fastigiata* (H.B.K.) King & Robinson. **Rev. Colomb. Quim.**, v. 24, n. 1, p. 9-16, 1995 (*Chem. Abstr.*, 1995, 123, 334869u).
- TORRENEGRA, R.; PEDROZO, J. A.; ROBLES, J.; FUENTES, O. ϵ -Palmitolactone from *Eupatorium viscosum*. **Phytochemistry**, v. 29, n. 1, p. 305-306, 1990.
- TORRENEGRA, G. R. D.; BAUTISTA, A. R.; PEDROZO, J. A. Estudio químico de *Eupatorium micropillum* L. F. **Rev. Latinoamer. Quim.**, v. 16, n. 2-3, p. 64-66, 1985.
- TORRENEGRA, R. D.; PEDROZO, J. A.; ESCARRIA, S. Chemical study of some plants of the Bogota Savanna. Flavonoids from *Eupatorium gracile*. **Rev. Latinoamer. Quim.**, v. 15, n. 3-4, p. 129-130, 1984 (*Chem. Abstr.*, 1985, 102, 128807k).
- TRANG, N. D.; WAGNER, M. J.; KOOMEN, G.-J.; DUNG, N. XUAN. New acetophenone and thymol derivatives from *Eupatorium stoechadosmum*. **Planta Med.**, v. 59, p. 480-481, 1993.
- TRIANA, J. Furanoheliangolides and flavonoids from *Louthergia ballotaefolia*. **Phytochemistry**, v. 23, n. 9, p. 2072-2074, 1984.
- TSUDA, Y.; MARION, L. The alkaloids of *Eupatorium maculatum*. **Can. J. Chem.**, v. 41, n. 8, p. 1919-1923, 1963 (*Chem. Abstr.*, 1963, 59, 6455a).
- VELANDIA, J. R.; CARVALHO, M. G.; BRAZ-FILHO, R. Ácido *ent*-16a,17-diidroxicauran-19-óico isolado de *Ouratea semiserrata* e os desafios estereoquímicos dos carbonos quirais C-4 e C-16. **Quim. Nova**, v. 21, p. 397-404, 1998.
- WAGNER, H.; IYENGAR, M. A.; HÖRHAMMER, L.; HERZ, W. Flavonol-3-glucosides in eight *Eupatorium species*. **Phytochemistry**, v. 11, p. 1504-1505, 1972a.
- WAGNER, H.; IYENGAR, M. A.; SELIGMANN, O.; HÖRHAMMER, L.; HERZ, W. Isorhamnetin-3-glykoside in *Eupatorium leptophyllum*. **Phytochemistry**, v. 11, p. 2630-2631, 1972b.
- WAGNER, H.; IYENGAR, M. A.; DÜLL, P.; HERZ, W. Flavone *O*-und *C*-glykoside in *Eupatorium serotinum*. **Phytochemistry**, v. 11, p. 1506, 1972c.

WANG, S. Y.; CHEN, P. F.; CHANG, S. T. Antifungal activities of essential oils and their constituents from indigenous cinnamon (*Cinnamomum osmophloeum*) leaves against wood decay fungi. **Biores. Technol.**, v. 96, p. 813-818, 2005.

WIKIPÉDIA: A enciclopédia livre. Disponível via Internet em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Compositae>. Acesso em: 29 jan. 2006.

WIEDENFELD, H.; GUERRERO, R.; ROEDER, E. Pyrrolizidine alkaloids from *Eupatorium portoricense*. **Planta Med.**, v. 61, p. 380-381, 1995.

WIEDENFELD, H.; CETTO, A. A. Pyrrolizidine alkaloids from *Critonia morifolia*. **Phytochemistry**, v. 49, n. 5, p. 1463-1465, 1998.

WU, T.-S.; NIWA, M.; FURUKAWA, H.; KUOH, C.-S. Eupatriol, a new monoterpene from *Eupatorium tashiroi* Hayata. **Chem. Pharm. Bull.**, v. 33, n. 9, p. 4005-4006, 1985.

XU, Y.; SHAN, X.; WANG, Z.; WU, M. A brief report of the chemical constituents from *Eupatorium adenophorum*. **Yunnan Zhiwu Yanjiu**, v. 10, n. 2, p. 238-240, 1988 (*Chem. Abstr.*, 1988, 109, 167322n).

YANG, S.-P.; HUO, J.; WANG, Y.; LOU, L.-G.; YUE, J.-M. Cytotoxic sesquiterpenoids from *Eupatorium chinense*. **J. Nat. Prod.**, v. 67, n. 4, p. 638-643, 2004.

YANG, N.; QIAN, S.; DUAN, J.; TIAN, L. Studies on the chemical constituents of *Eupatorium lindleyanum*. **Zhongguo Yaoke Daxue Xuebao**, v. 34, n. 3, p. 220-221, 2003.

YANG, S.-L.; KING, R. A.; ROBERTS, M. F. The flavonoids of *Ageratina deltoidea*. **Biochem. Syst. Ecol.**, v. 18, n. 7/8, p. 485-486, 1990.

YANG, S. S.; EL-SAYED, N. H.; WHITTEMORE, A. T.; MABRY, T. J. Flavonoids of *Critonia daleoides*. **Rev. Latinoamer. Quim.**, v. 20, n. 1, p. 32, 1989 (*Chem. Abstr.*, 1989, 111, 171101y).

YOSHIZAKI, M.; SUZUKI, H.; SANO, K.; KIMURA, K.; NAMBA, T. Lan-so and Zen-lan. I. Constituents of *Eupatorium species*. **Yakugaku Zasshi**, v. 94, n. 3, p. 338-342, 1974 (*Chem. Abstr.*, 1974, 81, 117062k).

YU, S.; FANG, N.; MABRY, T. J. Flavonoids from *Ageratina havanensis*. **Rev. Latinoamer. Quim.**, v. 18, n. 1, p. 20-22, 1987

YU, S.; FANG, N.; MABRY, T. J. Flavonoids from *Ageratina saltillensis*. **J. Nat. Prod.**, v. 49, n. 6, p. 1178-1179, 1986 (*Chem. Abstr.*, 1987, 106, 153100q).

YU, S. G.; GAGE, D. A.; FANG, N.; MABRY, T. J. Flavonols and flavonol glycosides from *Eupatorium areolare* var. *leiocarpum*. **J. Nat. Prod.**, v. 49, n. 1, p. 181-182, 1986 (*Chem. Abstr.*, 1986, 104, 221969r).

YU, D.; KANG, H. Studies on chemical constituents of Hua Ze Lan (*Eupatorium chinese*). **Zhongcaoyao.**, v. 14, n. 3, p.100-102, 1983 (*Chem. Abstr.*, 1983, 99, 3073f).

YUNES, R. A.; CALIXTO, J. B. **Plantas medicinais:** sob a ótica da química medicinal moderna. Santa Catarina: Argos, 2001.

ZALKOW, L. H.; GELBAUM, L.; GHOSAL, M.; FLEISCHMANN, T. J. The co-occurrence of desmethylececalin and hydroxytremetone in *Eupatorium rugosum*. **Phytochemistry**, v. 16, p. 1313, 1977.

ZDERO, C.; BOHLMANN, F.; KING, R. M. seco-Labdanes from *Tamaulipa azurea* and constituents from other Eupatorieae. **Phytochemistry**, v. 31, n. 1, p. 155-157, 1992.

ZDERO, C.; BOHLMANN, F. Eupatoriopicrin 19-*O*-linolenoate and other constituents from *Eupatorium cannabinum*. **Planta Med.**, v. 53, n. 2, p. 169-172, 1987.

ZEISBERG, R.; BOHLMANN, F. ¹³C-NMR-Spektren von Polyinen. **Chem. Ber.**, v. 107, p. 3800-3805, 1974.

ZHU, Z.; YANG, G.; LI, G. Studies on chemical constituents of *Eupatorium adenophorum* spreng. **Tianran Chanwu Yanjiu Yu Kaifa**, v. 9, n. 3, p. 35-39, 1997 (*Chem. Abstr.*, 1999, 130, 122152z).