



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA ORGÂNICA

**CONTRIBUIÇÃO AO CONHECIMENTO QUÍMICO DE
PLANTAS DO NORDESTE DO BRASIL:**

Bowdichia virgilioides H.B.K.

GEOVANY AMORIM GOMES

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-graduação em Química Orgânica,
como requisito parcial, para a obtenção de Título de Mestre.

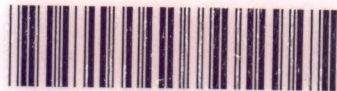
ORIENTADORA: Angela Martha Campos Arriaga

FORTALEZA-CEARÁ

1997

UFC/BU/BCT

01/08/1997



R623741

Contribuição ao conhecimento
químico de

C358290

T547

G811c

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

G614c Gomes, Geovany Amorim.

Contribuição ao conhecimento químico de plantas do nordeste do Brasil : *Bowdichia virgilioides* H.B.K /
Geovany Amorim Gomes. – 1997.
127 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação
em Química, Fortaleza, 1997.

Orientação: Profa. Dra. Angela Martha Campos Arriaga.

1. Química Orgânica. I. Título.

CDD 540

Esta Dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários a obtenção do Grau de Mestre em Química Orgânica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.

Geovany Amorim Gomes

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 30/04/1997

EXAMINADORES:

Profa. Ângela Martha Campos Arriaga
Universidade Federal do Ceará - Orientadora

Profa. Selene Maia de Moraes
Universidade Federal do Ceará

Prof. Luiz Gonzaga de Oliveira Matias
Parque de Desenv. Tecnológico do Ceará-UFC

“Ó profundidade das riquezas, tanto da sabedoria como da ciência de Deus! Quão insondáveis são os Seus juízos, e quão inescrutáveis os Seus caminhos! Quem compreendeu a mente do Senhor? Ou quem foi o Seu conselheiro? Ou quem Lhe deu primeiro a Ele, para que Lhe seja recompensado? Porque Dele e por Ele e para Ele são todas as coisas. Glória, pois, a Ele eternamente. Amén.”

Romanos 11: 33-36

**Ao Autor da Vida e a da minha fé,
JESUS, aos meus pais José Gerardo e
Aroliza e ao meu irmão Júnior.**

AGRADECIMENTOS

À Professora Angela Martha Campos Arriaga, pela sua orientação e grande paciência na elaboração deste trabalho.

Aos Professores Edilberto Rocha Silveira e Raimundo Braz Filho, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, pela colaboração e sugestões nas determinações estruturais e ajuda prestada nos trabalhos experimentais.

À Professora Iracema Lacerda Machado, pela sua contribuição na análise do óleo essencial.

Aos Professores Afrânio Fernandes e Edson Nunes, do Departamento de Biologia da Universidade Federal do Ceará, pela identificação botânica da espécie *Bowdichia virgilioides* H.B.K..

Aos professores do Curso de Pós-graduação em Química Orgânica da Universidade Federal do Ceará, pela contribuição à minha formação acadêmica.

Ao amigo e Irmão em Cristo Aldenor, pela amizade e colaboração desde o curso de graduação.

Aos demais Irmãos em Cristo Zé Maria, Mauro, Francisco José, Graça, Alécio, Gervásio, Tiago, Rosa e Eline, pelo incentivo e as orações em meu favor.

Aos amigos Mario, Augusta, Richeila e Daniel pela ajuda durante a fase experimental deste trabalho.

Aos funcionários do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica Universidade Federal do Ceará, pelos serviços diversos prestados.

Ao CNPq e FINEP, pelo apoio financeiro e pelas bolsas concedidas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Fotocópia da exsicata (n° 23658) de <i>Bowdichia virgilioides</i> H. B. K.....	3
Figura 02 - Estruturas dos constituintes químicos isolados de espécies <i>Bowdichia</i>	5
Figura 03 - Cromatograma de BVHC-OE.....	25
Figura 04 - Espectro de massa do 4-etil-fenol (265).....	26
Figura 05 - Espectro de massa do 4-etil-2-metoxi-fenol (266).....	26
Figura 06 - Espectro de massa do eugenol (267).....	27
Figura 07 - Espectro de massa da 2- tridecanona (268).....	27
Figura 08 - Espectro de massa do 2-pentadecanona (269).....	28
Figura 09 - Espectro de massa do hexadecanoato de metila (270).....	28
Figura 10 - Espectro de massa de seselina (271).....	29
Figura 11 - Espectro de absorção na região do IV de BVH-1 (2).....	34
Figura 12 - Espectro de RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) de BVH-1 (2).....	35
Figura 13 - Espectro de RMN ^{13}C -PND (50 MHz, CDCl_3) de BVH-1 (2).....	36
Figura 14 - Espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135° (50MHz, CDCl_3) de BVH-1 (2).....	37
Figura 15 - Principais caminhos de fragmentação de BVH-2 (272) no espectrômetro de massa.....	46
Figura 16 - Espectro de absorção na região do IV de BVH-2 (272).....	47
Figura 17 - Espectro de massa (I.E. 70 ev) de BVH-2 (272).....	48
Figura 18- Espectro de RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) de BVH-2 (272).....	49
Figura 19- Espectro de RMN ^{13}C -PND (50 MHz, CDCl_3) de BVH-2 (272).....	50
Figura 20- Espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135° (50MHz, CDCl_3) de BVH-2 (272).....	51
Figura 21 - Espectro bidimensional de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 ($^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ - COSY - $^1\text{J}_{\text{CH}}$) de BVH-2 (272).....	52
Figura 22 - Espectro bidimensional de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 a longa distância [$^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ - COSY - $^n\text{J}_{\text{CH}}$ (n=2 e n=3)] de BVH-2 (272).....	53
Figura 23 - Principais caminhos de fragmentação de BVH-3 (273) no espectrômetro de massa.....	61
Figura 24 - Espectro de absorção na região do IV de BVH-3 (273).....	62
Figura 25 - Espectro de massa (I.E. 70 ev) de BVH-3 (273).....	63

Figura 26 - Espectro de RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) de BVH-3 (273).....	64
Figura 27 - Espectro de RMN ^{13}C -PND (50 MHz, CDCl_3) de BVH-3 (273).....	65
Figura 28 - Espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135° (50MHz, CDCl_3) de BVH-3 (273).....	66
Figura 29 - Espectro bidimensional de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 ($^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ - COSY - $^1J_{\text{CH}}$) de BVH-3 (273).....	67
Figura 30 - Espectro bidimensional de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 a longa distância [$^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ - COSY - $^nJ_{\text{CH}}$ (n=2 e n=3)], J=8,5 Hz de BVH-3 (273).....	68
Figura 31 - Principais caminhos de fragmentação de BVAE-1A (274) no espectrômetro de massa.....	69
Figura 32 - Principais caminhos de fragmentação de BVAE-1B (275) no espectrômetro de massa.....	70
Figura 33 - Espectro de absorção na região do IV de BVAE-1.....	71
Figura 34 - Espectro de massa (I.E. 70 ev) de BVAE-1.....	72
Figura 35 - Espectro de RMN ^1H (200 MHz, PY-d_5) de BVAE-1.....	73
Figura 36 - Espectro de RMN ^{13}C -PND (50 MHz, PY-d_5) de BVAE-1.....	74
Figura 37 - Espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135° (50MHz, PY-d_5) de BVAE-1.....	75
Figura 38 - Espectro bidimensional de correlação homonuclear ($^1\text{H} \times ^1\text{H}$ - COSY - $^1J_{\text{CH}}$) de BVAE-1.....	76
Figura 39 - Espectro bidimensional de correlação heteronuclear ($^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ - COSY - $^1J_{\text{CH}}$) de BVAE-1.....	77
Figura 40 - Principais caminhos de fragmentação de BVH-2H ₂ (276) no espectrômetro de massa.....	78
Figura 41 - Espectro de absorção na região do IV de BVH-2H ₂ (276).....	79
Figura 42 - Espectro de massa (I.E. 70 ev) de BVH-2H ₂ (276).....	80
Figura 43 - Espectro de RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) de BVH-2H ₂ (276).....	81
Figura 44 - Espectro de RMN ^{13}C -PND (50 MHz, CDCl_3) de BVH-2H ₂ (276).....	82
Figura 45 - Espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135° (50MHz, CDCl_3) de BVH-2H ₂ (276).....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Relação das espécies <i>Bowdichia</i> , seus respectivos constituintes químicos e suas atividades.....	4
Tabela 02 - Levantamento bibliográfico de 3-metoxiflavonas de 1985 a 1995.....	7-22
Tabela 03 - Compostos identificados no óleo essencial da raiz de <i>B. virgilioides</i>	24
Tabela 04 - Deslocamentos químicos de carbono-13 (δ) para BVH-1 (2), obtidos dos espectros RMN ^{13}C e DEPT-135 $^{\circ}$ (50 MHz, CDCl_3).....	31
Tabela 05 - Comparação dos deslocamentos químicos de RMN ^1H de BVH-1 (2) com dados descritos na literatura para o lupeol.....	32
Tabela 06 - Comparação dos valores de deslocamentos químico de carbono-13 (δ) de BVH-1 (2) com os do lupeol.....	33
Tabela 07 - Deslocamentos químicos de carbono-13 (δ) para BVH-2 (272), obtidos dos espectros RMN ^{13}C (PND) e DEPT-135 $^{\circ}$ (50 MHz, CDCl_3).....	39
Tabela 08 - Comparação dos deslocamentos químicos de RMN ^{13}C de BVH-2 (272) com os das Substâncias Modelos IX, X, XI e XII.....	42
Tabela 09 - Deslocamentos químicos de RMN ^{13}C e correlações $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ [$^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ - COSY - $^1\text{J}_{\text{CH}}$ e $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ - COSY - $^n\text{J}_{\text{CH}}$ ($n=2$ e 3)] de BVH-2 (272).....	44
Tabela 10 - Comparação dos deslocamentos químicos de RMN ^1H de BVH-2 (272) com dados descritos na literatura.....	45
Tabela 11 - Deslocamentos químicos de carbono-13 (δ) para BVH-3 (273), obtidos dos espectros RMN ^{13}C e DEPT-135 $^{\circ}$ (50 MHz, CDCl_3).....	55
Tabela 12 - Comparação dos deslocamentos químicos de RMN ^{13}C de BVH-3 (273) com os das substâncias modelos VII, VIII, IX, X e XI.....	58
Tabela 13 - Deslocamentos químicos de RMN ^{13}C e correlações $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ [$^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ - COSY - $^1\text{J}_{\text{CH}}$ e $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ - COSY - $^n\text{J}_{\text{CH}}$ ($n=2$ e 3)] para BVH-3 (273).....	59
Tabela 14 - Comparação dos deslocamentos químicos de RMN ^1H de BVH-3 (273) com os da 3,5,6-trimetoxifurano-(7,8,2'',3'')-flavona descritos na literatura.....	60

Tabela 15 - Deslocamentos químicos de carbono-13 (δ) para BVAE-1A (274), obtidos dos espectros RMN ^{13}C e DEPT-135 $^{\circ}$ (50 MHz, PY- d_5).....	70
Tabela 16 - Deslocamentos químicos de RMN ^{13}C e correlações $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ ($^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ - COSY $^1\text{J}_{\text{CH}}$) para BVAE-1A (274).....	72
Tabela 17 - Comparação dos valores de deslocamentos químico de carbono-13 (δ) de BVAE-1A (274) com os da formononetina.....	73
Tabela 18 - Comparação dos valores de deslocamentos químico de carbono-13 (δ) de BVAE-1B (275) com os da pseudobaptigenina.....	74
Tabela 19 - Deslocamentos químicos de carbono-13 (δ) para BVH-2H $_2$ (276), obtidos dos espectros RMN ^{13}C e DEPT-135 $^{\circ}$ (50 MHz, CDCl_3).....	84
Tabela 20 - Comparação dos deslocamentos químicos de RMN ^1H de BVH-2 (272) com os de BVH-2H $_2$ (276).....	85
Tabela 21 - Comparação dos valores de deslocamentos químico de carbono-13 (δ) de BVH-2H $_2$ (276) com os da substância modelo (XII) para o anel 2,2-dimetilcromano.....	86
Tabela 22 - Comparação dos valores de deslocamentos químico de carbono-13 (δ) de BVH-2 (272) com os de BVH-2H $_2$ (276).....	87
Tabela 23 - Dados referentes a análise cromatográfica de BVH obtido das raízes de Sucupira (<i>Bowdichia virgilioides</i> H.B.K.).....	96
Tabela 24 - Dados resultantes do fracionamento cromatográfico de BVHC.....	100
Tabela 25 - Dados referentes a análise cromatográfica de BVHAE.....	102
Tabela 26 - Dados resultantes do fracionamento cromatográfico de BVHAE-1.....	103
Tabela 27 - Dados referentes a análise cromatográfica de BVAE.....	105
Tabela 28 - Dados resultantes do fracionamento cromatográfico de BVAE-C.....	106
Tabela 29 - Dados referentes a extração de BVAE-A.....	108
Tabela 30 - Dados resultantes do fracionamento cromatográfico de BVAE-2C.....	109
Tabela 31 - Dados referentes a extração de BVM.....	111
Tabela 32 - Dados resultantes do fracionamento cromatográfico de BVM-AE.....	112

LISTA DE FLUXOGRAMAS

Fluxograma 1 - Obtenção dos extratos hexânico (BVH), acetato de etila (BVAE) e metanólico (BVM) de <i>B. virgilioides</i>	97
Fluxograma 2 - Obtenção do óleo essencial (BVHC-OE) da raiz de <i>B. virgilioides</i>	99
Fluxograma 3 - Obtenção da substância BVH-1.....	101
Fluxograma 4 - Obtenção das substâncias BVH-2 e BVH-3.....	104
Fluxograma 5 - Obtenção das substâncias BVH-1 e BVH-2.....	107
Fluxograma 6 - Obtenção das substâncias BVH-2 e BVAE-1.....	110
Fluxograma 7 - Obtenção das substâncias BVH-1 e BVH-2.....	113

ABREVIATURAS

CCD	Cromatografia de camada delgada
CGL/EM	Cromatografia gás-líquido acoplada a espectrometria de massa
J	Constante de acoplamento
DEPT	Distortionless enhancement by polarization transfer
E. M.	Espectro de massa
BVH	Extrato hexânico das raízes de <i>Bowdichia virgilioides</i>
BVAE	Extrato acetato de etila das raízes de <i>Bowdichia virgilioides</i>
BVM	Extrato metanólico das raízes de <i>Bowdichia virgilioides</i>
BVHC-OE	Óleo essencial obtido do extrato hexânico das raízes de <i>Bowdichia virgilioides</i>
I. D. H.	Índice de deficiência de hidrogênio
I. E.	Impacto eletrônico
I. V.	Infravermelho
pf	Ponto de fusão
PND	Próton noise decoupled
RMN ¹ H	Ressonância magnética nuclear protônica
RMN ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de carbono-13
U. V.	Ultravioleta

RESUMO

Bowdichia virgilioides H. B. K. é conhecida popularmente como Sucupira, na Chapada do Araripe-Ceará, localidade onde foi coletada. A casca do caule é usada em medicina popular como adstringente, antidiarréica e tônica.

Este trabalho descreve o estudo fitoquímico da raiz de *B. virgilioides*. A análise cromatográfica dos vários extratos (hexano, acetato de etila e metanol) forneceu lupeol, 3,6-dimetoxi-6'',6''-dimetilcromeno-(7,8,2'',3'')-flavona e 3,5,6-trimetoxifurano-(7,8,2'',3'')-flavona e uma mistura de formononetina e pseudobaptigenina. Também foi realizada a identificação dos constituintes do seu óleo volátil.

A hidrogenação catalítica de 3,6-dimetoxi-6'',6''-dimetilcromeno-(7,8,2'',3'')-flavona, produziu 2-ciclohexil-3,6-dimetoxi-6'',6''-dimetilcromano-(7,8,2'',3'')-cromona, substância ainda não relatada na literatura.

Pelo levantamento bibliográfico efetuado, com exceção do lupeol, as demais substâncias isolados de *Bowdichia virgilioides* são inéditas no gênero e os dados de RMN ^{13}C de 3,6-dimetoxi-6'',6''-dimetilcromeno-(7,8,2'',3'')-flavona e 3,5,6-trimetoxifurano-(7,8,2'',3'')-flavona são descritos pela primeira vez.

A identificação dos constituintes voláteis foi realizada por CGL/EM, comparação dos índices de Kovats simulados e espectros de massa em espectroteca, seguida de comparação visual com dados da literatura.

A determinação estrutural constituintes fixos foi realizada através das análises espectrométricas tais como infravermelho, massa, RMN ^1H e RMN ^{13}C , incluindo experimentos de RMN bidimensionais, e comparação com dados da literatura.

ABSTRACT

Bowdichia virgilioides H. B. K. is popularly known as "Sucupira" in the "Chapada do Araripe"-Ceara, where it was collected. Its trunk bark is used in folk medicine as astrigent, antidiarrheic and as general tonic.

This work describes the phytochemical study of *B. virgilioides* roots. Chromatography analysis of several organic solvent extracts (hexane, ethyl acetate and methanol) yielded lupeol, 3,6-dimethoxy-6'',6''-dimethylchromeno-(7,8,2'',3'')-flavone, 3,5,6-trimethoxyfurano-(7,8,2'',3'')-flavone and a mixture of formononetin and pseudobaptigenin; and identification of its volatile oil components, was performed.

Catalytic hydrogenation of 3,6-dimethoxy-6'',6''-dimethylchromeno-(7,8,2'',3'')-flavone yielded 2-cyclohexyl-3,6-dimethoxy-6'',6''-dimethylchroman-(7,8,2'',3'')-chromone not previously described in the literature.

The bibliographic survey showed that, except lupeol, all isolated compounds from *B. virgilioides* have not been yet published for the genus and the ^{13}C NMR data for 3,6-dimethoxy-6'',6''-dimethylchromeno-(7,8,2'',3'')-flavone and 3,5,6-trimethoxyfurano-(7,8,2'',3'')-flavone are described for the first time.

The identification of the volatile constituents was accomplished by CGL/MS and comparison Kovat's index and mass spectra of compounds with data from a computer library, as well as visual comparison to published spectral data.

The non volatile constituents were identified by spectrometric analysis mainly IR, MS, ^1H and ^{13}C NMR, including bidimensional NMR experiments and comparison to literature data.

SUMÁRIO

	Página
AGRADECIMENTOS	v
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE FLUXOGRAMAS	x
ABREVIATURAS	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
 CAPÍTULO I	
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Considerações botânicas sobre a família <i>Leguminosae</i> e o gênero <i>Bowdichia</i>	1
1.2. Constituintes químicos presentes na família <i>Leguminosae</i> e no gênero <i>Bowdichia</i> e suas atividades farmacológicas.....	4
 CAPÍTULO II	
2. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO DE 3-METOXIFLAVONAS PUBLICADOS ENTRE 1985 E 1995	6
 CAPÍTULO III	
3. DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL DE SUBSTÂNCIAS	23
3.1. Determinação dos constituintes voláteis de BVH.....	23
3.2. Determinação estrutural dos constituintes químicos isolados da raiz de <i>Bowdichia virgilioides</i> H.BK.....	30
3.2.1. Determinação estrutural de BVH-1.....	30
3.2.2. Determinação estrutural de BVH-2.....	38
3.2.3. Determinação estrutural de BVH-3.....	54
3.2.4. Determinação estrutural de BVAE-1.....	69
3.3. Determinação estrutural de um derivado de BVH-2.....	83
3.3.1. Determinação estrutural de BVH-2H ₂	83

CAPÍTULO IV

4. PARTE EXPERIMENTAL.....	94
4.1. Material vegetal.....	94
4.2. Métodos de análise.....	94
4.2.1. Métodos cromatográficos.....	94
4.2.2. Métodos espectrométricos.....	95
4.2.3. Pontos de fusão.....	96
4.3. Obtenção dos extratos.....	96
4.4. Fracionamento cromatográfico de BVH.....	96
4.5. Estudo dos constituintes voláteis de BVH.....	98
4.5.1. Obtenção do Óleo Essencial.....	98
4.6. Fracionamento cromatográfico da fração BVHC . Obtenção de BVH-1.....	100
4.7. Fracionamento cromatográfico da fração BVHAE.....	102
4.8. Fracionamento cromatográfico da fração BVHAE-1 . Obtenção de BVH-2 e BVH-3.....	102
4.9. Fracionamento cromatográfico do extrato BVAE.....	105
4.10. Fracionamento cromatográfico da fração BVAE-C : Obtenção de BVH-1 e BVH-2.....	105
4.11. Obtenção dos extratos BVAE-2H e BVAE-2C a partir da fração BVAE-A.....	108
4.12. Fracionamento cromatográfico da fração BVAE-2C: Obtenção de BVH-2 E BVAE-1.....	108
4.13. Obtenção dos extratos BVM-H, BVM-C e BVM-AC a partir do extrato BVM.....	111
4.14. Fracionamento cromatográfico da fração BVM-AE: Obtenção de BVH-1 E BVH-2.....	111
4.15. Reação de hidrogenação catalítica :Obtenção de BVH-2H ₂	114

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÃO.....	115
--------------------------	------------

CAPÍTULO VI**6. CONSTANTES FÍSICAS E DADOS ESPECTROMÉTRICOS****DAS SUBSTÂNCIAS ISOLADAS DE *Bowdichia******virgilioides* H.B.K. E DERIVADO.....116****CAPÍTULO VII****7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....121**

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES BOTÂNICAS SOBRE A FAMÍLIA *LEGUMINOSAE* E O GÊNERO *BOWDICHIA*

A família *Leguminosae*¹, de ampla distribuição geográfica, é representada por 650 gêneros aproximadamente e mais 18.000 espécies subordinadas a três subfamílias muito distintas entre si: *Caesalpinioideae*, *Mimosaidae* e *Faboideae* ou *Papilionádea*.

As espécies das subfamílias *Caesalpinioideae* e *Mimosaidae* são principalmente tropicais e as da *Faboideae* encontram-se mais freqüentemente nas regiões temperadas.

A subfamília *Faboideae* ou *Papilionádea* está representada por, aproximadamente, 482 gêneros e 12.000 espécies. Nesta subfamília encontra-se o gênero *Bowdichia* que possui 19 espécies²: *B. minor*, *B. brasiliensis*, *B. racemosa*, *B. brachypetala*, *B. ferruginea*, *B. freire*, *B. guyanensis*, *B. martinsi*, *B. taubertiana*, *B. brevipes*, *B. densiflora*, *B. major*, *B. floribunda*, *B. nitida*, *B. pubescens*, *B. sebipira*, *B. virgilioides*, *B. kuhlmannii* e *B. parvifolia*.

Bowdichia virgilioides H.B.K. (Fig. 01, pág. 3) é encontrada na Venezuela, Guianas, Amazônia, Centro do Brasil até S. Paulo e na região Nordeste, adquirindo denominações diversas, de acordo com o lugar onde ocorre^{3,4}. É conhecida como: Cutiuba, Cutiubeira, Sapupira-do-campo, no Pará; Sucupira-branca, Sucupira-do-campo, Sepifirme, em Minas Gerais; Sucupira-amarela, Sucupira-da-praia, Sebepera, Secupira, Acari-açu, Coração-de-negro, Sucupira-mucuna, em Pernambuco; Paricarana, no Amazonas; Sucupira-do-cerrado, em São Paulo; Alcornoque, na Venezuela e na Colômbia; e na serra do Araripe, no Sul do Ceará, é conhecida como Sucupira.

A descrição botânica, segundo o livro “**Plantas do Nordeste, Especialmente do Ceará**”⁵, foi feita conforme se transcreve a seguir:

- “*Bowdichia virgilioides* H.B.K, da família das *Leguminosae Papilionóideae*. Possui árvore de porte variável, mediana ou pequena, segundo a natureza do terreno, com tronco reto ou contorcido, coberto de casca grossa, rugosa, áspera, fendilhada e cinzenta. Folhas pinadas. Flores de 2-3 cm de comprimento, azul-escuras, dispostas em panículas. Vagem de uns 5 cm de comprimento, polispérmica.

No verão, perde as folhas e se reveste de um lindo manto de flores arroxeadas.

Madeira pardo-escuro, pesada, muito fibrosa, fácil de rachar, para esteios, dormentes, postes, linhos, tabuados, tórno e fuso de prensas, trabalhos de marcenaria e carpintaria. Cascas amargas e adstringentes, empregadas com proveito nas diarreias crônicas e como depurativo. Da casca fendida pelos insetos, mana uma seiva castanho-clara, consistente, que seca ao contato do ar em fios ou pedaços irregulares. É a resina ou goma de sucupira, aplicadas nos mesmos casos da casca. Folhas forraginosas. Com os frutos prepara-se o café de sucupira, de efeitos medicinais. Às vezes, brotam das suas raízes formas tuberosas, a que o vulgo denomina batata de sucupira.”



Figura 01- Fotocópia da exsicata (nº 23659) de *Bowdichia virgilioides* H. B. K.

1.2. CONSTITUINTES QUÍMICOS PRESENTES NA FAMÍLIA *LEGUMINOSAE* E NO GÊNERO *BOWDICHIA* E SUAS ATIVIDADES FARMACOLÓGICAS

No que se refere ao aspecto químico, nas leguminosas são encontrados compostos pertencentes a diversas classes como antraquinonas⁶, furocumarinas⁷, terpenos⁸, cumarinas⁹, alcaloides¹⁰, cardenolidios¹¹, flavonóides¹² e cianogênios¹³; e muitas dentre estas substâncias têm atividade farmacológica comprovada. O levantamento bibliográfico sobre o gênero *Bowdichia* confirma o fato acima mencionado, conforme mostra a Tabela 1 abaixo e a Figura 02 (pág. 5).

Tabela 01 - Relação das espécies *Bowdichia*, seus respectivos constituintes químicos e suas atividades

ESPÉCIE	PARTE ESTUDADA	CONSTITUINTES RELATADOS	ATIVIDADE
<i>B. virgilioides</i> H.B.K	Semente	Cariofileno ^{14,15} (1)	—
	Caule	Lupeol ^{15,16} (2)	Atividades Antitumoral, Hipotensiva e Hiperglicemiante
		Homoormosanina ¹⁷ (3)	—
		Homo-18-epiormosanina ¹⁸ (4)	Atividade Citotóxica
Homopiptantina ¹⁸ (5)		—	
Ormosanina ¹⁸ (6)		—	
Piptantina ^{15,18} (7)	Agente Citotóxico, Diurético e Hipoglicemiante		
β -Sitosterol ^{15,18} (8)	Atividade Antihiperlipoproteinâmica		
4-Hidroxi-3-metoxibenzaldeído ¹⁸ (9)	—		
Talo	Ac. Betulínico ^{15,19} (10)	Atividade Antitumoral	
Betulinol ^{15,19} (11)	Atividade Antitumoral		
(-) - Podopetalina ^{15,19} (12)	—		
<i>B. nitida</i> Spruce	Cerne da Madeira	2,6-Dimetoxibenzoquinona ^{15,19} (13)	Atividade Citotóxica
		Homopterocarpina ²⁰ (14)	—
		3'-Hidroxi-formononetina ²⁰ (15)	—
		Genisteína ^{15,19} (16)	Atividade Antifúngica e Oestrogênica
		Bowdichiona ¹⁹ (17)	—

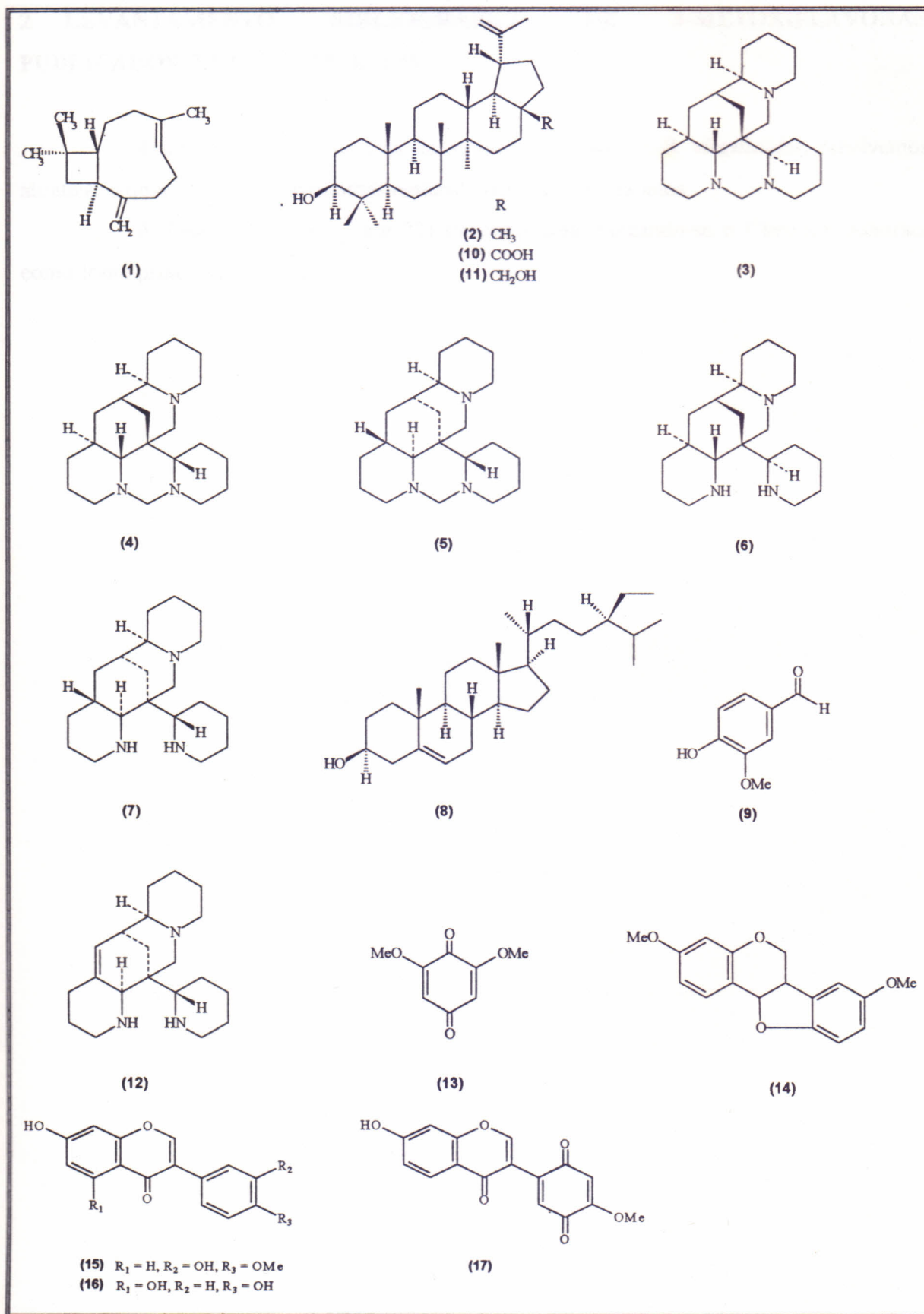


Figura 02- Estruturas dos constituintes químicos isolados de espécies *Bowdichia*

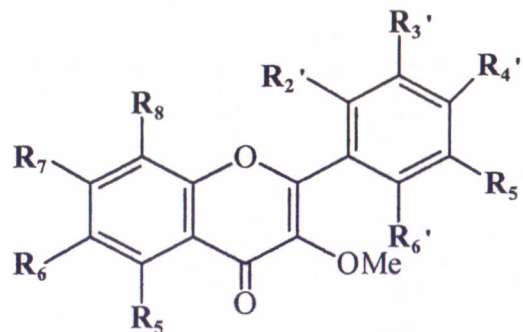
2. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO DE 3-METOXIFLAVONAS PUBLICADOS ENTRE 1985 E 1995.

Tendo em vista a presença de 3-metoxiflavonas em *B. virgilioides*, resolvemos atualizar a química destes flavonoídes realizada nos últimos dez anos.

A Tabela 02 (págs. 7 até 22) foi construída utilizando-se o Chemical Abstract como fonte principal de consulta.

Tabela 02

LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO DE 3-METOXIFLAVONAS DE 1985 A 1995



ESQUELETO BÁSICO

R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R _{2'}	R _{3'}	R _{4'}	R _{5'}	R _{6'}	COMP.	REF.
OH	H	OH	H	H	MeO	MeO	H	H	18	21
OH	H	MeO	H	H	H	OH	H	H	19	21
OH	H	MeO	H	H	MeO	OH	MeO	H	20	21
OH	H	MeO	H	H	MeO	OH	H	H	21	21
OH	MeO	MeO	H	H	MeO	MeO	H	H	22	22
MeO	H	MeO	H	H	H	OH	H	H	23	23
OH	Me	OH	Me	H	OH	OH	OH	H	24	24
OH	H	MeO	OAc	H	H	H	H	H	25	25
OH	H	OH	H	H	OH	MeO	H	H	26	26
OH	MeO	OH	H	H	H	OH	H	H	27	26
OH	MeO	OH	H	H	H	MeO	H	H	28	26
OH	MeO	OH	H	OH	H	MeO	H	H	29	26
OH	H	OH	H	H	MeO	OH	H	H	30	27

Tabela 02

LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO DE 3-METOXIFLAVONAS DE 1985 A 1995 (Cont.)

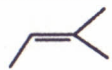
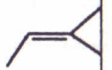
R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R _{2'}	R _{3'}	R _{4'}	R _{5'}	R _{6'}	COMP.	REF.
OH	H	MeO	H	H	MeO	MeO	H	H	31	27
OH	H	MeO	H	H	H	MeO	H	H	32	27
OH	Me	OH	Me	H	MeO	OH	H	H	33	28
OH	MeO	OH	MeO	H	MeO	OH	H	H	34	29
OH	H	OH	MeO	H	H	OH	H	H	35	29
OH	MeO	OH	MeO	H	H	OH	H	H	36	29
OH	MeO	OH	MeO	OH	H	OH	MeO	H	37	29
OH	H	OH	MeO	H	MeO	MeO	MeO	H	38	29
OH	MeO	OH	MeO	H	OH	MeO	MeO	H	39	29
OH	MeO	OH	MeO	H	MeO	OH	MeO	H	40	29
OH	H	OH	MeO	H	MeO	OH	H	H	41	29
OH	H	OH	MeO	H	OH	OH	H	H	42	29
OH	MeO	OH	MeO	H	OH	OH	H	H	43	29
OH	MeO	OH	OH	H	OH	OH	H	H	44	29
OH	H	OH	OH	H	OH	OH	H	H	45	29
OH	H	OH	OH	H	H	OH	H	H	46	29
OH	Me	OH	Me	H	H	H	H	H	47	30
OH	H	OH	Me	H	H	H	H	H	48	30
OH	H	OH	MeO	H	H	MeO	H	H	49	30
OH	Me	MeO	OH	H	H	H	H	H	50	30
OH	H	MeO	OH	H	H	H	H	H	51	30
OH		OH		H	H	OH	OH	H	52	31

Tabela 02

LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO DE 3-METOXIFLAVONAS DE 1985 A 1995 (Cont.)

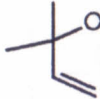
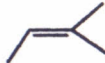
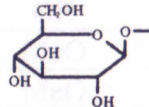
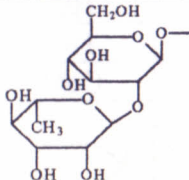
R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R _{2'}	R _{3'}	R _{4'}	R _{5'}	R _{6'}	COMP.	REF.
OH				H	OH	OH	H	H	53	31
OH	H	OH	MeO	H	MeO	MeO	H	H	54	32
OH	H		H	H	H	MeO	H	H	55	33
OH	H	MeO	H	H	MeO	MeO	MeO	H	56	34
OH	MeO	MeO	H	H	H	MeO	H	H	57	35
OH	MeO		H	H	MeO	OH	H	H	58	36
OH	MeO	OH	H	OH	H	MeO	MeO	H	59	37
OH	MeO	OH	MeO	H	H	MeO	MeO	H	60	37
OH	MeO	OH	MeO	MeO	H	H	MeO	OH	61	37
OH	H	OH	MeO	OH	H	OH	MeO	H	62	37
OH	H	OH		H	H	MeO	H	H	63	38
OH	MeO	OH	H	OH	H	OH	MeO	H	64	39
OH	MeO	OH	H	OH	H	MeO	OH	H	65	39

Tabela 02

LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO DE 3-METOXIFLAVONAS DE 1985 A 1995 (Cont.)

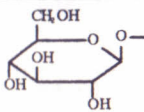
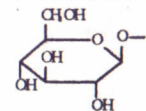
R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R _{2'}	R _{3'}	R _{4'}	R _{5'}	R _{6'}	COMP.	REF.
OH	MeO	OH	H	H	OH	MeO	OH	H	66	39
OH	H	OH	MeO	H	OH	MeO	OH	H	67	39
OH	H	OH	H	H	OH	MeO	OH	H	68	39
OH	MeO	OH	MeO	OH	H	MeO	OH	H	69	39
OH	MeO	OH	MeO	H	MeO	MeO	MeO	H	70	39
OH	MeO	MeO	MeO	H	OH	MeO	OH	H	71	39
MeO	MeO	MeO	H	H	MeO	MeO	H	H	72	40
MeO	H	HO	H	H	H	HO	H	H	73	41
OH	H	MeO	H	H	OH	MeO	OH	H	74	42
OH	H	OH	H	H	MeO	MeO	MeO	H	75	42
OH	MeO	OH	H	H	OH	OH	H	H	76	42
OH	H	MeO	H	H	OH	MeO	H	H	77	42
OH	MeO		H	H	OH	OH	H	H	78	43
OH	MeO	MeO	MeO	H	OH	OH	H	H	79	44
OH	MeO	MeO	MeO	H	MeO	MeO	H	H	80	44
OH	MeO	OH	MeO	H		MeO	OH	H	81	45

Tabela 02

LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO DE 3-METOXIFLAVONAS DE 1985 A 1995 (Cont.)

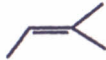
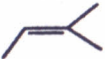
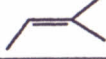
R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	COMP.	REF.
OH	MeO	OH	H	H	OH	OH	OH	H	82	45
OH	MeO	MeO	H	H	MeO	MeO	H	H	83	46
OH	MeO	MeO	H	H	MeO	OH	H	H	84	46
OH	MeO	OH	H	H	MeO	OH	H	H	85	47
OH	MeO	MeO	H	H	OH	OH	H	H	86	47
OH	MeO	OH	H	H	MeO	MeO	H	H	87	47
OH	MeO	MeO	H	H	H	OH	H	H	88	48
OH	MeO	OH	H	H		MeO	H	H	89	49
OH	MeO	MeO		H	H	OH	H	H	90	49
MeO	MeO	MeO	H	H	H		H	H	91	49
MeO	MeO	MeO	H	H	H		H	H	92	49
OH	MeO	MeO	H	H	H		H	H	93	49
MeO	MeO	MeO	H	H		MeO	H	H	94	49
OH	MeO	MeO	MeO	H	MeO	MeO	MeO	H	95	50
OH	MeO	OH	H	H	OH	MeO	MeO	H	96	50
OH	MeO	OH	H	H	OH	OH	MeO	H	97	50

Tabela 02

LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO DE 3-METOXIFLAVONAS DE 1985 A 1995 (Cont.)

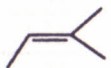
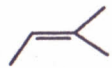
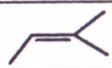
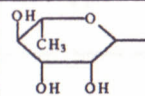
R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R _{2'}	R _{3'}	R _{4'}	R _{5'}	R _{6'}	COMP.	REF.
OH	MeO	OH	MeO	H	OH	OH	H	H	98	50
OH	OH	MeO	MeO	H	OH	MeO	OH	H	99	50
OH	MeO	OH	MeO	H	OH	MeO	OH	H	100	50
OH	MeO	OH	MeO	H	OH	OH	OH	H	101	50
OH	MeO	OH	MeO	H	MeO	MeO	MeO	H	102	50
OH	MeO	MeO	MeO	H	OH	MeO	MeO	H	103	50
OH	MeO	MeO	MeO	H	OH	MeO	H	H	104	50
OH	MeO	MeO	MeO	H	H	OH	H	H	105	50
OH	H	OH	H	H	H	H	H	H	106	51
OH	H	MeO	MeO	OH	H	OH	MeO	H	107	52
OH	MeO	MeO	H	H	H	H	H	H	108	52
MeO	H	OH	MeO	H	H	H	H	H	109	52
MeO	H	MeO	MeO	H	H	H	H	H	110	52
OH	MeO	OH	MeO	H	H	MeO	H	H	111	53
MeO	H	MeO	H	H	MeO	MeO	H	H	112	54
OH	H	MeO			MeO	MeO	H		113	55
OH	MeO	MeO	MeO	H	H	H	H	H	114	56
OH	H	OH	H		OH	OH	H	H	115	57
OH	H	OH		H	OH	MeO	H	H	116	58

Tabela 02

LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO DE 3-METOXIFLAVONAS DE 1985 A 1995 (Cont.)

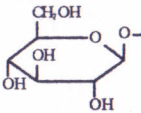
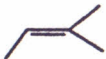
R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R _{2'}	R _{3'}	R _{4'}	R _{5'}	R _{6'}	COMP.	REF.
MeO	MeO	MeO	MeO	H	MeO	MeO	H	H	117	59
MeO	MeO	MeO	H	H	MeO	MeO	H	H	118	59
OH	H	MeO	MeO	H	MeO	OH	MeO	H	119	60
OH	H	MeO	MeO	H	MeO	OH	H	H	120	60
OH	H		H	H	OH	OH	H	H	121	61
OH	H	OH	H	H	MeO	OH	MeO	H	122	62
OH	OH	MeO	H	H	OH	MeO	H	H	123	63
OH	OH	MeO	H	H	OH	OH	H	H	124	64
MeO	OH	MeO	H	OH	H	H	OH	H	125	65
MeO	OH	MeO	H	MeO	H	H	MeO	H	126	65
MeO	MeO	MeO	H	MeO	H	H	MeO	H	127	65
MeO	OH	MeO	H	H	H	MeO	H	H	128	65
OH	MeO	MeO	MeO	H	MeO	OH	H	H	129	66
OH	OH	OH	H	H	MeO	OH	H	H	130	66
OH	H	MeO	H	H	H	OH	H	H	131	67
MeO	H	OH	H	H	MeO	MeO	MeO	H	132	68
OH		OAc	H	H	H	OAc	H	H	133	69

Tabela 02

LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO DE 3-METOXIFLAVONAS DE 1985 A 1995 (Cont.)

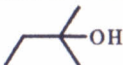
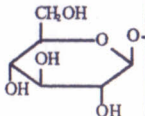
R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R _{2'}	R _{3'}	R _{4'}	R _{5'}	R _{6'}	COMP.	REF.
OH		OH	H	H	H	OH	H	H	134	69
OH		OH	H	OH	H	H	H	H	135	69
OH		MeO	H	H	H	MeO	H	H	136	69
OH	H	OH	H	OH	H	MeO	OAc	H	137	70
OH	H	OH	H	OH	H	MeO	OH	H	138	70
OH	OH	OH	H	H	OH	OH	H	H	139	70
OH	H	OH	MeO	H	H	H	H	H	140	71
OH	H	OH	H	H	OH		H	H	141	71
OH	H	OH	H	H	OH	MeO	MeO	H	142	72
OH	H	MeO	H	H	OH	OH	MeO	H	143	72
OH	H	MeO	H	H	MeO	MeO	H	H	144	72
OH	H	MeO	H	H	OH	MeO	MeO	H	145	72
H	H	MeO	MeO	H	H	H	H	H	146	73
OH	H	OH	MeO	H	H	MeO	H	H	147	74
OH	H	MeO	MeO	H	MeO	MeO	H	H	148	74
OH	H	MeO	MeO	H	H	MeO	H	H	149	74

Tabela 02

LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO DE 3-METOXIFLAVONAS DE 1985 A 1995 (Cont.)

R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R _{2'}	R _{3'}	R _{4'}	R _{5'}	R _{6'}	COMP.	REF.
MeO	H		MeO	H	MeO	MeO	H	H	150	75
MeO	H	OH	H	H	MeO	OH	H	H	151	75
MeO	H		H	H	MeO	OH	H	H	152	75
MeO	H	MeO	MeO	H	MeO	OH	H	H	153	75
MeO	H	MeO	H	H	MeO	OH	H	H	154	75
OH	MeO	H	MeO	H	H	OH	H	H	155	76
OH	H	MeO	MeO	MeO	H	H	H	H	156	77
MeO	H	MeO	H	H	H	MeO	H	H	157	78
MeO	MeO	MeO	MeO	H	MeO	MeO	MeO	H	158	79
MeO	MeO	MeO	H	H	MeO	MeO	MeO	H	159	79
MeO	H	MeO	MeO	H	MeO	MeO	MeO	H	160	79
MeO	H	MeO	H	H	MeO	MeO	MeO	H	161	79
OH	H	MeO	MeO	OAc	H	H	OH	H	162	80
OH	H	MeO	MeO	OH	OH	H	H	H	163	80
OH	H	MeO	MeO	OH	H	H	OH	H	164	80
OH	H	MeO	MeO	MeO	H	H	MeO	H	165	80
MeO	H	MeO	MeO	MeO	H	H	MeO	H	166	80
OH	H	MeO	MeO	MeO	H	H	OH	H	167	80
MeO	H	MeO	H	MeO	OH	MeO	H	H	168	81
OH	MeO	MeO	H	H	OH	MeO	MeO	H	169	82

Tabela 02

LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO DE 3-METOXIFLAVONAS DE 1985 A 1995 (Cont.)

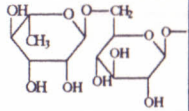
R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R _{2'}	R _{3'}	R _{4'}	R _{5'}	R _{6'}	COMP.	REF.
OH	MeO	MeO	H	H	MeO	MeO	MeO	H	170	82
MeO	MeO	MeO	MeO	H	H	H	H	H	171	83
MeO	MeO	MeO	H	H	H	H	H	H	172	83
OH	MeO	MeO	MeO	H	OH	MeO	H	H	173	84
MeO	MeO	MeO	H	H	MeO	OH	H	H	174	85
OH	MeO	MeO	MeO	H	H	MeO	H	H	175	85
OH	MeO	MeO	MeO	H	OH	MeO	MeO	H	176	86
OH	MeO	OH	MeO	MeO	H	OH	MeO	H	177	86
OH	MeO	OH	H	MeO	H	OH	OH	H	178	86
OH	H	OH	H	MeO	H	OH	OH	H	179	86
OH	MeO	OH	MeO	MeO	H	OH	OH	H	180	86
OH	MeO	MeO	MeO	MeO	H	OH	OH	H	181	86
OH	MeO	OH	MeO	H	OH	OH	H	H	182	86
OH	MeO	OH	MeO	MeO	H	MeO	MeO	H	183	86
MeO	H	MeO	H	H	H	H	H	H	184	87
OH	MeO	OH	MeO	H	H	H	H	H	185	88
OH	H		H	H	OH	OH	H	H	186	89
OH	MeO	OH	MeO	H	H	OH	H	H	187	90
OH	Me	MeO	Me	H	H	OH	H	H	188	91
MeO	H	MeO	H	H	H	OH	H	H	189	92
OH	H	OH	OH	H	H	H	H	H	190	93

Tabela 02

LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO DE 3-METOXIFLAVONAS DE 1985 A 1995 (Cont.)

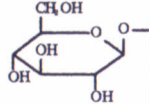
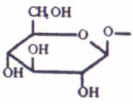
R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R _{2'}	R _{3'}	R _{4'}	R _{5'}	R _{6'}	COMP.	REF.
OH	H	OH	H	MeO	H	OH	MeO	H	191	94
MeO	MeO	MeO	H	H	H	MeO	H	H	192	95
OH	MeO	MeO	H	H	H		H	H	193	96
MeO	H	MeO	H	MeO	H	MeO	OH	H	194	97
OH	H	MeO	H	MeO	H	MeO	OH	H	195	98
	H	MeO	H	H	OH	OH	H	H	196	99
OH	MeO	OH	H	H	H	OH	H	H	197	100
MeO	H	OH	MeO	H	MeO	MeO	H	H	198	100
MeO	H		MeO	H	MeO	OH	H	H	199	100
MeO	H	OH	H	H	OH	OH	H	H	200	101
OH	OH	MeO	H	H	H	OH	H	H	201	102
OH	H	OH	H	MeO	H	MeO	H	H	202	103
H	H	MeO	H	H	MeO	MeO	H	H	203	104
OH	H	MeO	H	OH	H	OH	MeO	H	204	105
OH	H	MeO	H	OH	H	MeO	MeO	H	205	105
OH	MeO	MeO	MeO	MeO	H	H	MeO	H	206	106

Tabela 02

LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO DE 3-METOXIFLAVONAS DE 1985 A 1995 (Cont.)

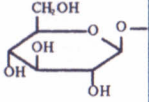
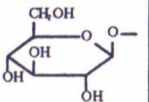
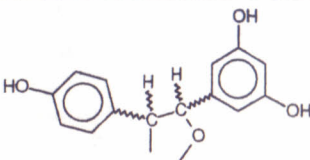
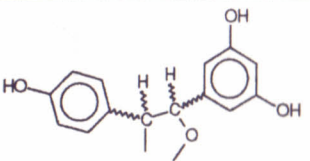
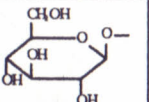
R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	COMP.	REF.
OH	MeO	MeO	H	MeO	H	H	MeO	H	207	107
H	MeO	MeO	MeO	H	H	MeO	H	H	208	108
OH	MeO		H	H	OH	MeO	H	H	209	109
OH	MeO		H	H	MeO	OH	H	H	210	109
OH	OH	OH	H	H	H	OH	H	H	211	110
OH	H	OH	H	OH		OH	H	H	212	111
OH	Me	OH	H	OH		OH	H	H	213	111
OH	H		H	H	H	OH	H	H	214	112

Tabela 02

LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO DE 3-METOXIFLAVONAS DE 1985 A 1995 (Cont.)

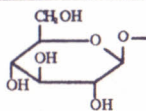
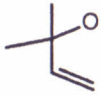
R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R _{2'}	R _{3'}	R _{4'}	R _{5'}	R _{6'}	COMP.	REF.
OH	H	MeO	MeO	H	OH	OH	H	H	215	113
OH	MeO	MeO	Me	H	OH	OH	H	H	216	114
OH	MeO	MeO	Me	H	MeO	OH	H	H	217	114
OH	H	MeO	MeO	H	H	MeO	H	H	218	115
OH	H	OH	H	H	OH	H	H	H	219	116
OH	MeO	MeO	MeO	H	OH	OH	H	H	220	117
MeO	MeO	MeO	MeO	H	H	MeO	H	H	221	118
MeO	H	MeO	MeO	H	H	MeO	H	H	222	118
OH	MeO	OH	MeO	H	H	MeO	H	H	223	118
H	H	MeO	H	H	H	H	H	H	224	119
OH	MeO	OH	MeO	H	H	H	H	H	225	120
MeO	H	MeO	MeO	MeO	MeO	MeO	MeO	H	226	121
OH	H	OH	H	H		OH	H	H	227	122
H	H	MeO	OH	MeO	H	OH	H	H	228	123
OH	H	MeO	MeO	H	H	OH	H	H	229	124
OH			H	H	OH	OH	H	H	230	125
OH	MeO	OH	Me	H	MeO	OH	H	H	231	126
OH	MeO	MeO	Me	H	OH	MeO	H	H	232	126

Tabela 02

LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO DE 3-METOXIFLAVONAS DE 1985 A 1995 (Cont.)

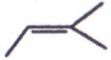
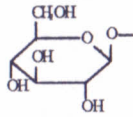
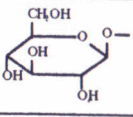
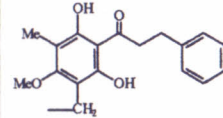
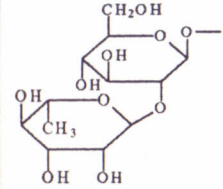
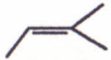
R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R _{2'}	R _{3'}	R _{4'}	R _{5'}	R _{6'}	COMP.	REF.
OH		MeO	H	H	OH	OH	H	H	233	126
MeO	H		H	H	OH	OH	H	H	234	127
	MeO	OH	H	H	MeO	OH	H	H	235	127
OH	H	OH		H	H	H	H	H	236	128
OH	MeO	MeO		H	H	MeO	H	H	237	129
OH	MeO	OH	H	H	H	H	H	H	238	130
OH	MeO	OH	H	MeO	H	MeO	OH	H	239	131
MeO	H	OH	H	H	MeO	MeO	H	H	240	132
OH		OH	MeO	H	H	OH	H	H	241	133
OH	MeO	MeO	Me	H	H	OH	H	H	242	133

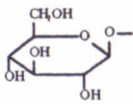
Tabela 02

LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO DE 3-METOXIFLAVONAS DE 1985 A 1995 (Cont.)

R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₂	R ₃	R ₄	R ₉	R ₆	COMP.	REF.
OH	Me	OH	H	H	OH	OH	H	H	243	133
MeO	OH	MeO	H	H	MeO	OH	H	H	244	134
MeO	OH	MeO	H	H	H	OH	H	H	245	134
OH	MeO	MeO	MeO	H	MeO	MeO	H	H	246	135
OH	H	MeO	H	H	H	MeO	H	H	247	136
OH	H	OH	MeO	H	MeO		H	H	248	137
OH	MeO	OH	H	H	H		H	H	249	137
OH	H	OH	MeO	H	H		H	H	250	137
OH	MeO		H	H	MeO	OH	H	H	251	137
OH	H		MeO	H	MeO	OH	H	H	252	137
H	OH	OH	H	H	H	OH	H	H	253	138
H	OH	OH	H	H	OH	OH	H	H	254	138
MeO	OH	MeO	MeO	H	MeO	MeO	H	H	255	139
H	MeO	OH	H	H	MeO	MeO	H	H	256	140

Tabela 02

LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO DE 3-METOXIFLAVONAS DE 1985 A 1995 (Cont.)

R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R _{2'}	R _{3'}	R _{4'}	R _{5'}	R _{6'}	COMP.	REF.
OH	MeO		H	H	MeO	OH	MeO	H	257	141
OH	OH	MeO	H	H	H	MeO	H	H	258	142
OH	OH	MeO	H	H	MeO	OH	H	H	259	142
OH	MeO	MeO	OH	H	H	H	H	H	260	143
H	MeO	OH	H	H	H	MeO	H	H	261	144
MeO	H	MeO	H	H	OH	MeO	MeO	H	262	145
H	H	OH	OH	H	H	OH	H	H	263	146
H	OH	OH	H	H	H	H	H	H	264	147

3. DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL DE SUBSTÂNCIAS

3.1. Determinação dos Constituintes Voláteis de BVH

BVHC, obtida após desadsorção escalonada (coluna filtrante) de BVH (Item 4.4, pág. 96), foi submetido ao arraste com vapor d'água e em seguida por partição forneceu o óleo denominado BVHC-OE (Item 4.5, pag. 98).

Análise de BVHC-OE por cromatografia gás-líquido acoplada a espectrometria de massa (CGL/EM) forneceu o cromatograma (Fig. 03, pág. 25).

Seus componentes individuais foram identificados através de pesquisa em banco de dados usando-se índices de Kovats como preseleção de rotina¹⁴⁸ e da análise visual de seus espectros de massas comparando-os com padrões da literatura^{149 - 151}.

O cromatograma de BVHC-OE (Fig. 03, pág. 25) mostrou 12 picos principais, dos quais foram identificados sete componentes através de seus espectros de massa (Figs. 04 até 10, págs. 26 até 29). A análise dos constituintes voláteis permitiu a identificação de 90,6% de sua constituição (Tabela 03, pág. 24), de sendo seu constituinte majoritário a 2-tridecanona (268), merecendo destacar ainda, a ocorrência de uma cumarina, a seselina (271). A literatura relata que a 2-tridecanona (268) possui propriedades inseticidas¹⁵² e a seselina (271) atividade antifúngica¹⁵. A composição do óleo essencial da raiz de *B. virgilioides* é inédita, tendo sido enviada ao *J. Essent. Oil. Res.* para publicação.

Tabela 03 - Compostos identificados no óleo essencial da raiz de *B. virgilioides*

COMPOSTO	ÍNDICE DE KOVATS	TEOR (%)
4-Etil-fenol (265)	1145	3,3
4-Etil-2-metoxi-fenol (266)	1251	11,0
Eugenol (267)	1330	3,5
2-Tridecanona (268)	1485	54,6
2-pentadecanona (269)	1668	9,9
Hexadecanoato de metila (270)	1857	5,4
Seselina (271)	1865	2,9
Total identificado		90,6

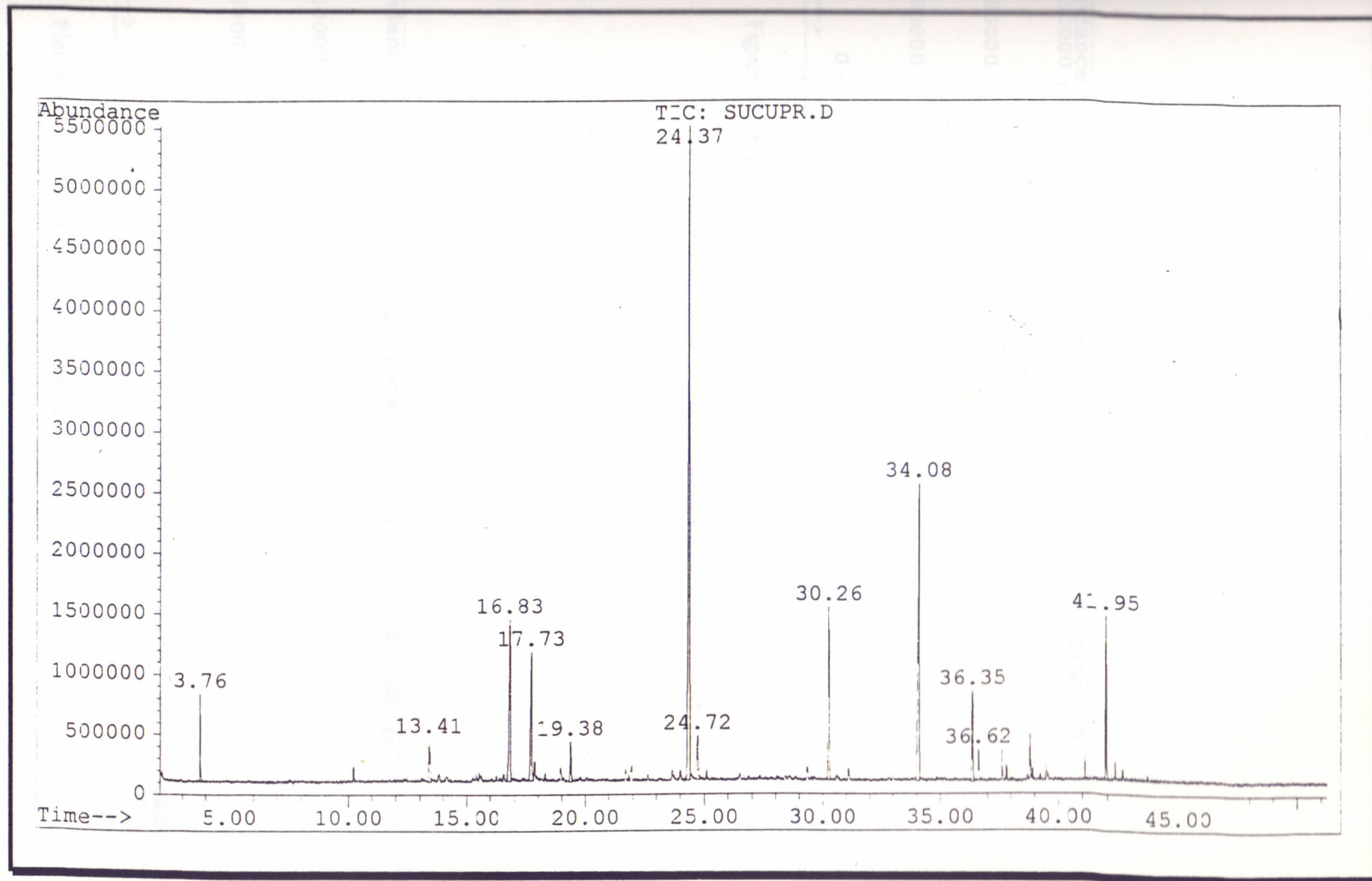
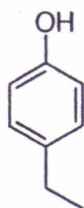


Figura 03 - Cromatograma de BVHC-OE



(265)

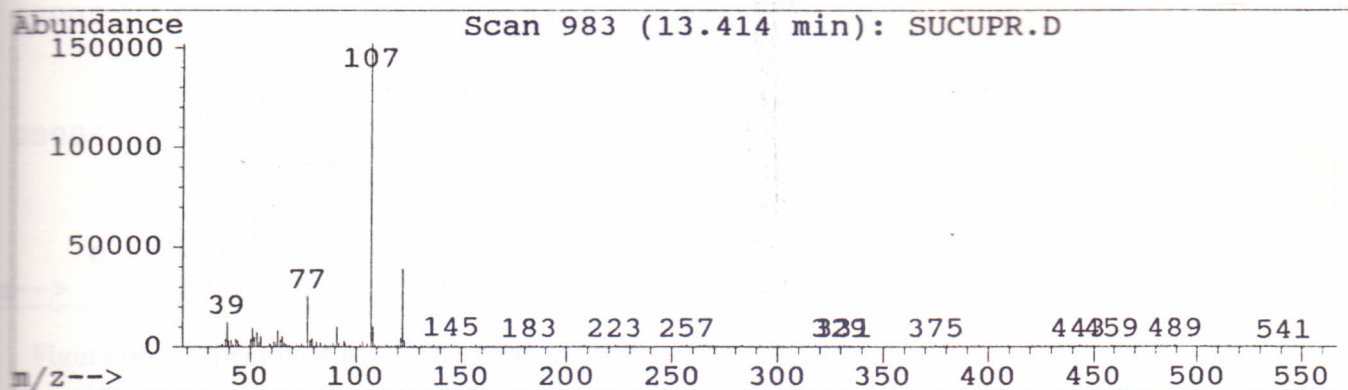
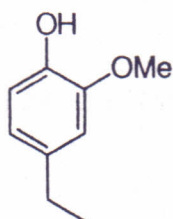


Figura 04 - Espectro de massa do 4-etil-fenol (265)



(266)

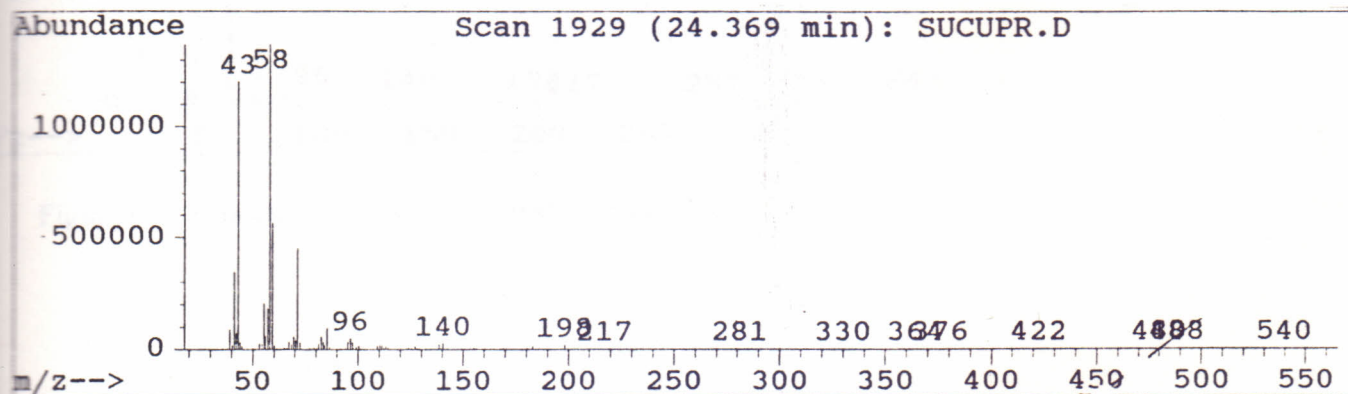
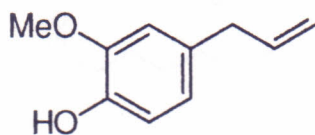


Figura 05 - Espectro de massa do 4-etil-2-metoxi-fenol (266)



(267)

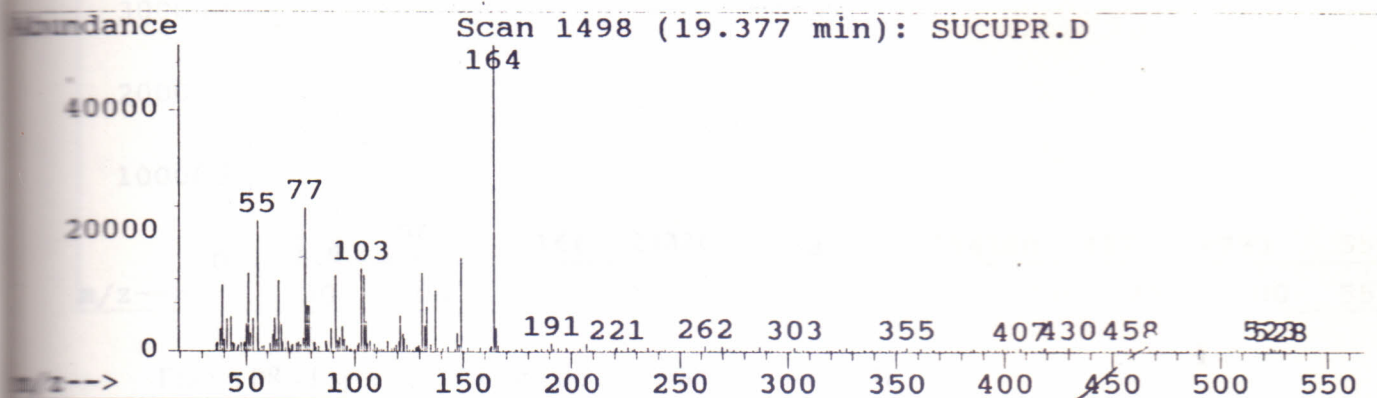
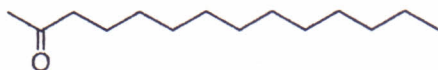


Figura 06 - Espectro de massa do eugenol (267)



(268)

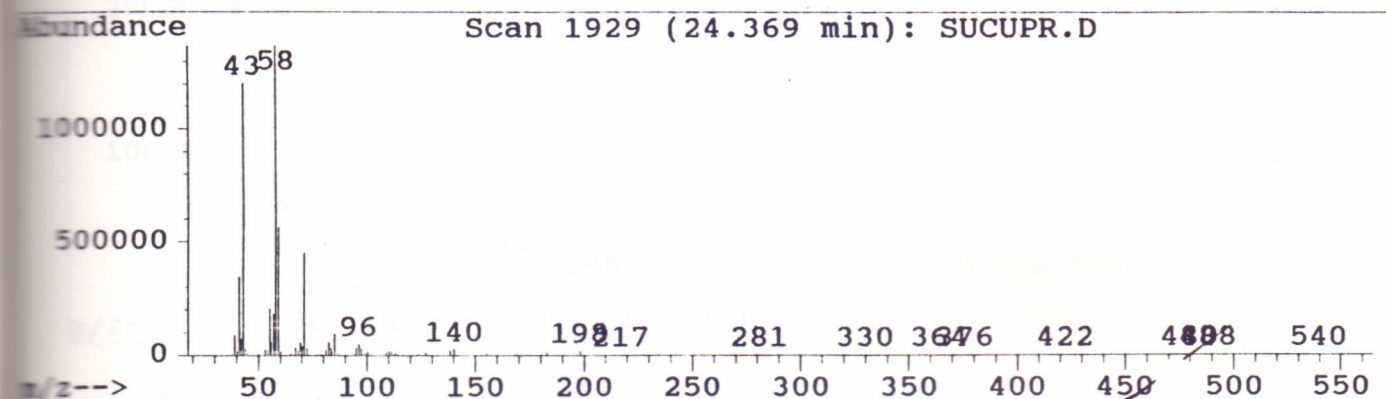


Figura 07 - Espectro de massa da 2- tridecanona (268)



(269)

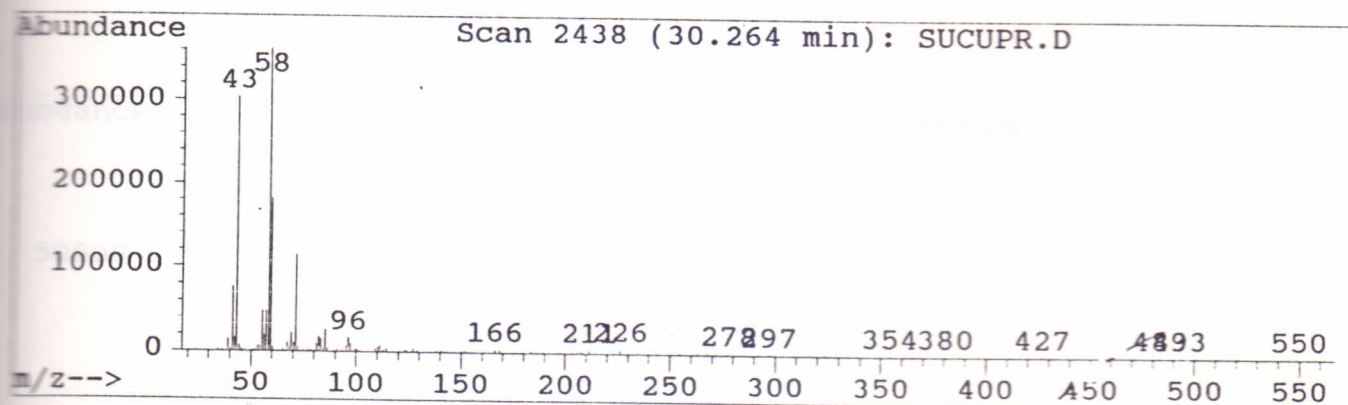
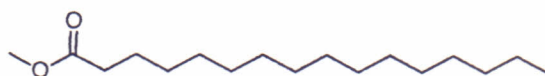


Figura 08 - Espectro de massa do 2-pentadecanona (269)



(270)

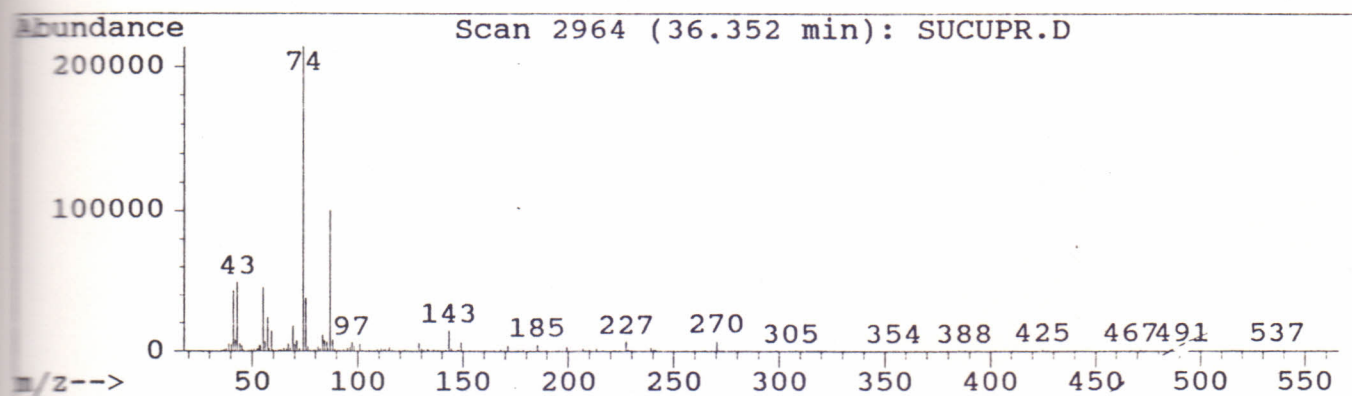
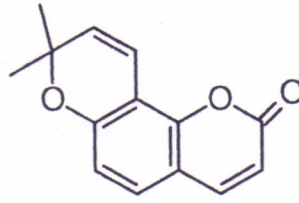


Figura 09 - Espectro de massa do hexadecanoato de metila (270)



(271)

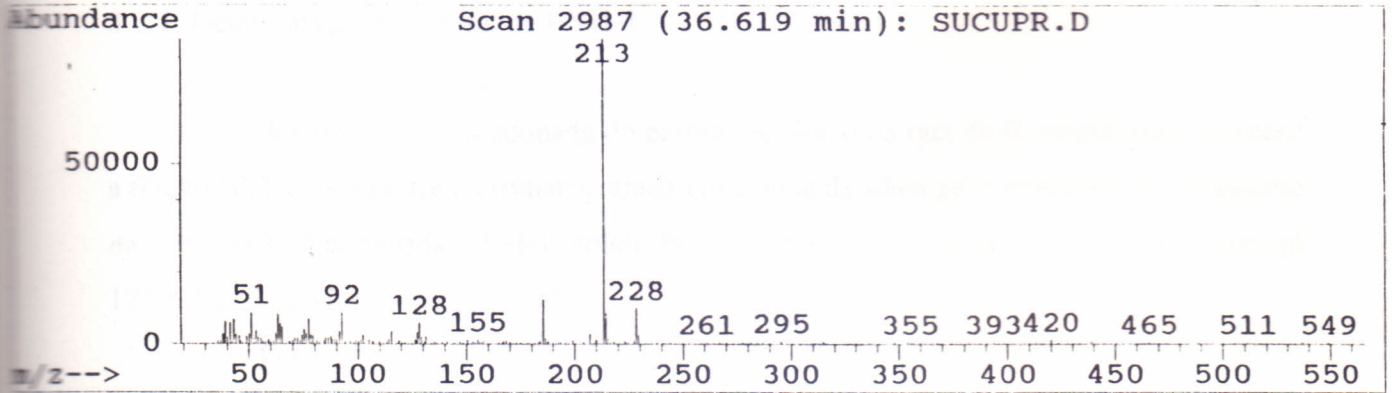


Figura 10 - Espectro de massa de seselina (271)

3.2. DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL DOS CONSTITUINTES QUÍMICOS ISOLADOS DA RAIZ DE *Bowdichia virgilioides* H.B.K.

3.2.1. Determinação estrutural de BVH-1

A desadsorção escalonada do extrato hexânico da raiz de *B. virgilioides* forneceu a fração BVHC, a qual foi recromatografada em coluna de sílica gel e conduziu ao isolamento da substância denominada BVH-1, sólido branco amorfo, solúvel em clorofórmio e com p_f 177,8-180,5 °C (Item 4.6, pág. 100).

O espectro de RMN ^{13}C -PND de BVH-1 (Fig. 13, pág. 36) mostrou vinte e nove linhas espectrais, das quais a absorção em δ 27,4 pôde ser atribuída a dois carbonos. Dos trinta carbonos, vinte e oito são referentes a carbonos saturados e dois a insaturados. Utilizando-se a técnica DEPT 135° (Fig. 14, pág. 37) pôde-se verificar o padrão de hidrogenação de cada carbono (Tabela 04, pág. 31), a saber: seis carbonos não hidrogenados (C), seis metínicos (CH), onze metilênicos (CH_2) e sete metílicos (CH_3). Pelos valores tabelados pôde-se deduzir que dos seis carbonos não hidrogenados, um era insaturado (sp^2) (δ 151,0) e cinco eram carbonos saturados (δ 43,0; 42,8; 40,8; 38,7 e 37,1); dos onze carbonos metilênicos, um era carbono insaturado (sp^2) (δ 109,3) e dez eram carbonos saturados (δ 40,0; 38,8; 35,5; 34,2; 29,8; 27,4; 25,1; 20,9 e 18,3). Pela teoria do deslocamento químico os sinais em δ 151,0 e δ 109,3 foram correlacionados aos dois carbonos de ligação dupla, cuja presença foi confirmada pelo espectro de absorção na região do IV (Fig. 11, pág. 34) pelas absorções em aproximadamente 3080 cm^{-1} relacionadas a C-H insaturado (ν_{CH}), 1630 cm^{-1} atribuível a C=C terminal ($\nu_{\text{C=C}}$) e deformação em torno de 880 cm^{-1} referente a C-H insaturado (δ_{CH}), assim como o sinal em δ 79,0 como sendo de um carbono metínico carbinólico que também foi confirmado no espectro do IV pela absorção em 3340 cm^{-1} de deformação axial O-H.

A fórmula molecular $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$, para BVH-1, foi deduzida com base na análise das informações obtidas acima, como mostra a Tabela 04 (pág. 31). BVH-1 apresentou índice de deficiência de hidrogênio (IDH) igual seis. As presenças de dez carbonos metilênicos sp^3 e de um carbono metínico carbinólico, sugeriram que BVH-1 pertence ao grupo dos triterpenos lupano fato este que foi confirmado pela comparação de seus dados de RMN ^{13}C com os da

literatura^{153,154} (Tabela 06, pág. 33) e corroborado pela ocorrência de lupeol no caule de *B. virgilioides*¹⁶.

O espectro de RMN ¹H de BVH-1 (Fig. 12, pág. 35) mostrou sinais centrados em δ 4,66 (1H, d, J = 2 Hz) e δ 4,54 (1H, d, J = 2 Hz) relativos a prótons de uma ligação dupla terminal; a absorção em δ 1,65 (3H, s) pôde ser atribuída a um grupamento metila ligado a um carbono de ligação dupla; em δ 3,16 (1H, q, J = 10 Hz) atribuída ao próton do carbono metínico carbinólico; em δ 0,73 (3H, s), δ 0,76 (3H, s), δ 0,80 (3H, s), δ 0,92 (3H, s), δ 0,94 (3H, s) e δ 1,00 (3H, s) atribuídas a seis grupamentos metila, ligados a carbonos sp³. A comparação de algumas absorções do espectro de RMN ¹H de BVH-1, com as da literatura¹⁵³ é mostrada na Tabela 05 (pág. 32)

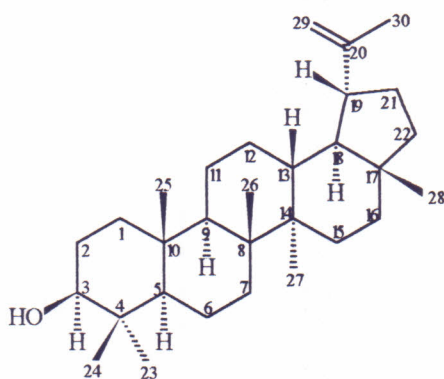
Tabela 04 - Deslocamentos químicos de carbono-13 (δ) para BVH-1 (2), obtidos dos espectros RMN ¹³C e DEPT-135 °(50 MHz, CDCl₃).

C	CH	CH ₂	CH ₃	TOTAL
151,0	79,0	109,3	28,0	
43,0	55,3	40,0	19,3	
42,8	50,4	38,8	18,0	
40,8	48,3	35,5	16,1	
38,7	48,0	34,2	16,0	
37,1	38,0	29,8	15,4	
		27,4	14,5	
		27,4		
		25,1		
		20,9		
		18,3		
C ₆	C ₆ H ₇ O	C ₁₁ H ₂₂	C ₇ H ₂₁	C ₃₀ H ₅₀ O

Tabela 05 - Comparação dos deslocamentos químicos de RMN ^1H de BVH-1 (**2**) com dados descritos na literatura¹⁵³ para o lupeol (CDCl_3), deslocamento químico em δ (ppm) e constante de acoplamento (J) em Hz

CARBONO	BVH-1 (2) (200MHz)	LUPEOL (90 MHz)
3	3,16 (1H, q, J = 10 Hz)	3,25 (1H, q, J = 9,6 Hz)
23	0,76 (3H, s)	0,78 (3H, s)
25	0,94 (3H, s)	0,95 (3H, s)
26	1,00 (3H, s)	0,98 (3H, s)
27	0,80 (3H, s)	0,83 (3H, s)
29	4,54 (1H, d, J = 2 Hz)	4,62 (1H, d, J = 6 Hz)
29	4,66 (1H, d, J = 2 Hz)	4,64 (1H, d, J = 6 Hz)

A comparação dos dados de RMN ^1H e de RMN ^{13}C de BVH-1 com os do lupeol descritos na literatura apontaram para a identidade entre as duas substâncias. Lupeol (**2**) é o primeiro triterpeno isolado da raiz de *B. virgilioides*.



(2)

Tabela 06 - Comparação dos valores de deslocamentos químicos de carbono-13 (δ) de BVH-1 (2) com os do triterpeno lupeol^{153,154}. CDCl_3 foi utilizado como solvente na obtenção dos espectros de RMN ^{13}C .

CARBONO	BVH-1 (50 MHz)	REF. 153 (62,9 MHz)	REF. 154 (75.6 MHz)
1	38,8	38,7	33,2
2	27,4	27,4	25,3
3	79,0	78,8	76,2
4	38,7	38,3	37,5
5	55,3	55,2	49,0
6	18,3	18,3	18,3
7	34,2	34,2	34,1
8	40,8	40,9	41,0
9	50,4	50,3	50,2
10	37,1	37,1	37,3
11	20,9	20,9	20,8
12	25,1	25,1	25,1
13	38,0	38,0	38,0
14	43,0	42,8	43,0
15	27,4	27,4	27,4
16	35,5	35,5	35,6
17	42,8	42,9	42,9
18	48,3	48,2	48,3
19	48,0	47,9	48,0
20	151,0	150,6	151,0
21	29,8	29,8	29,8
22	40,0	39,9	40,0
23	28,0	28,0	28,2
24	15,4	15,4	22,1
25	16,1	16,1	15,9
26	16,0	15,9	15,9
27	14,5	14,5	14,6
28	18,0	18,0	18,0
29	109,3	109,2	109,3
30	19,3	19,3	19,3

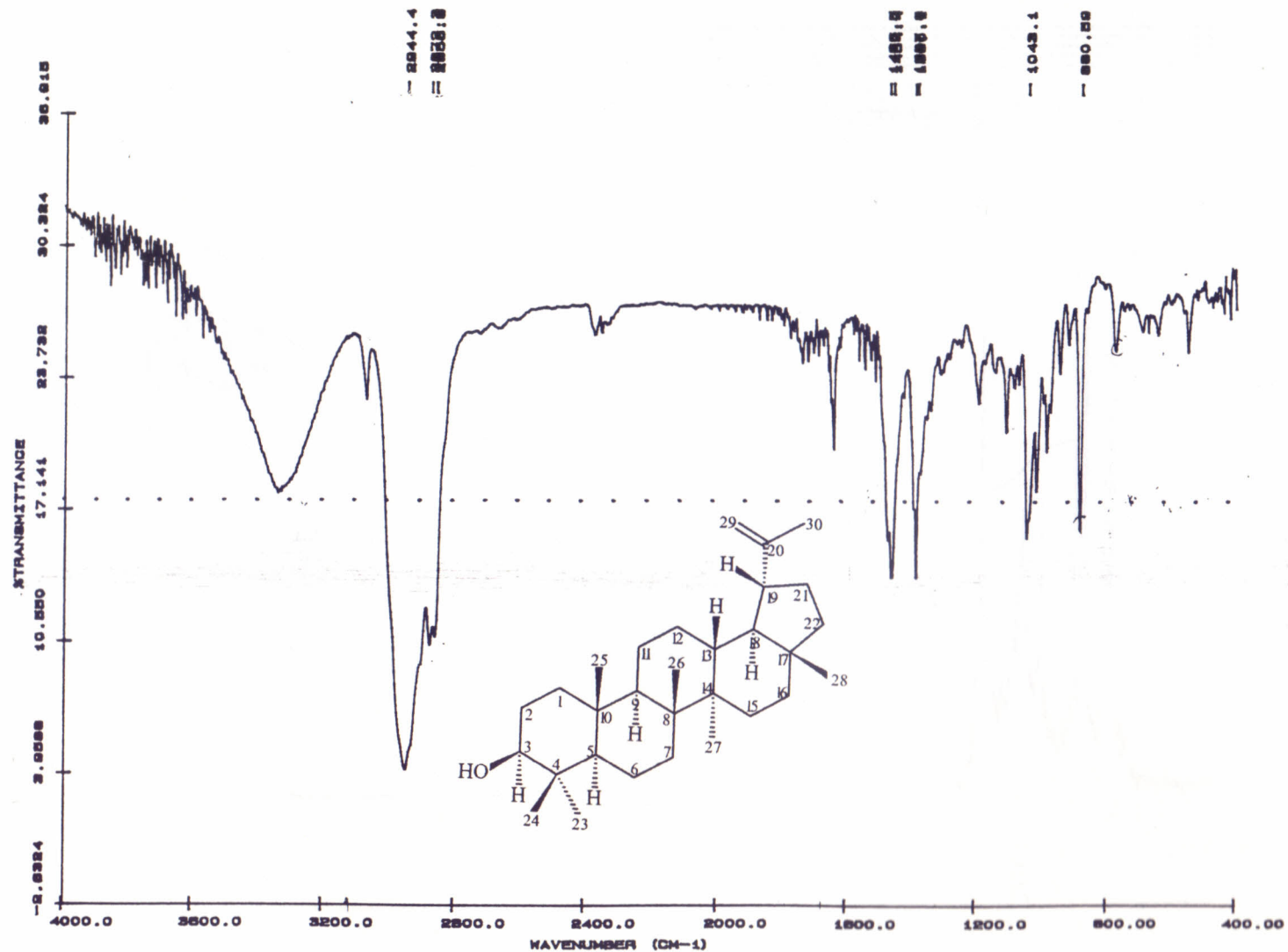


Figura 11 - Espectro de absorção na região do IV de BVH-1 (2)

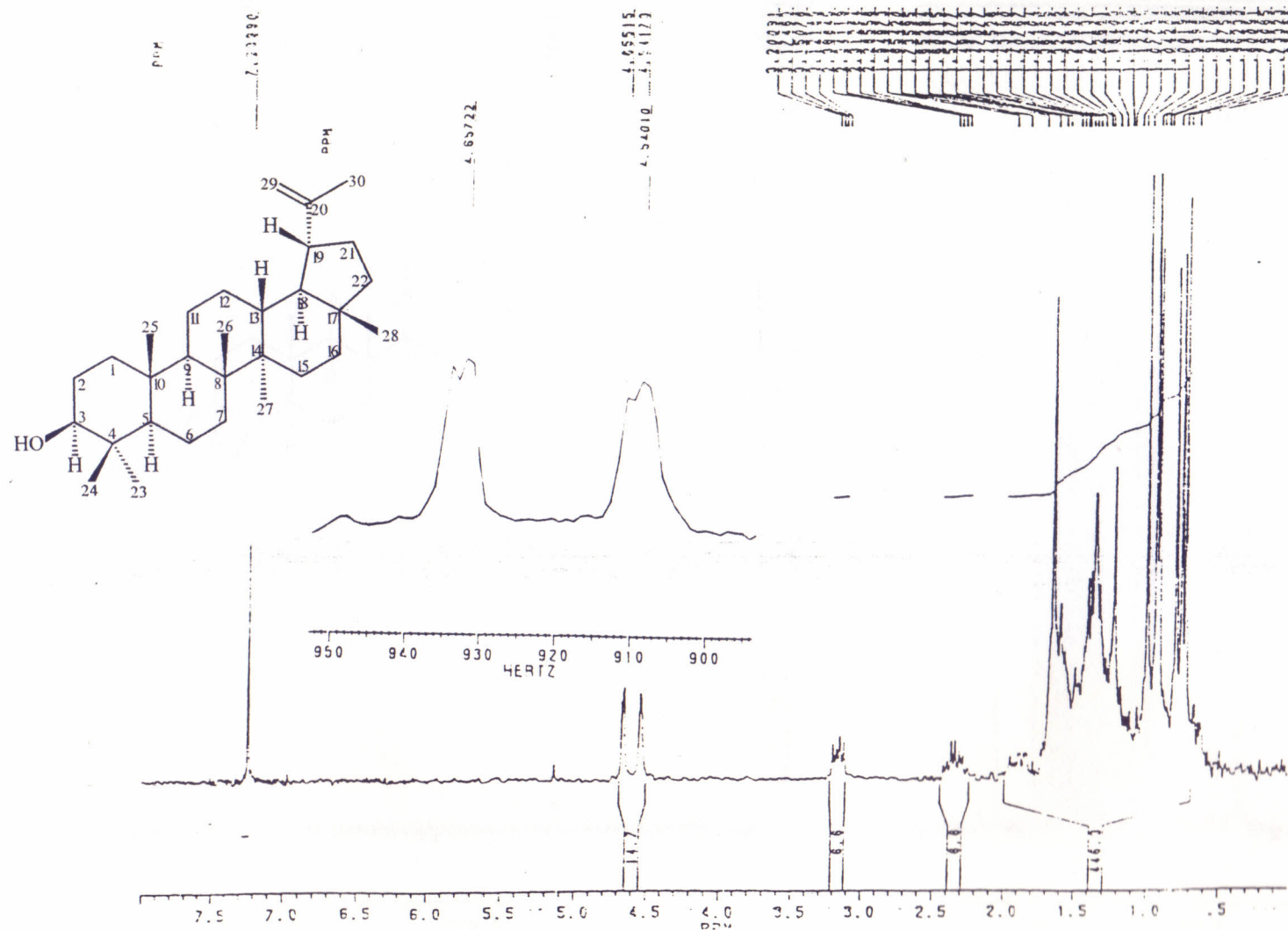


Figura 12 - Espectro de RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) de BVH-1 (2)

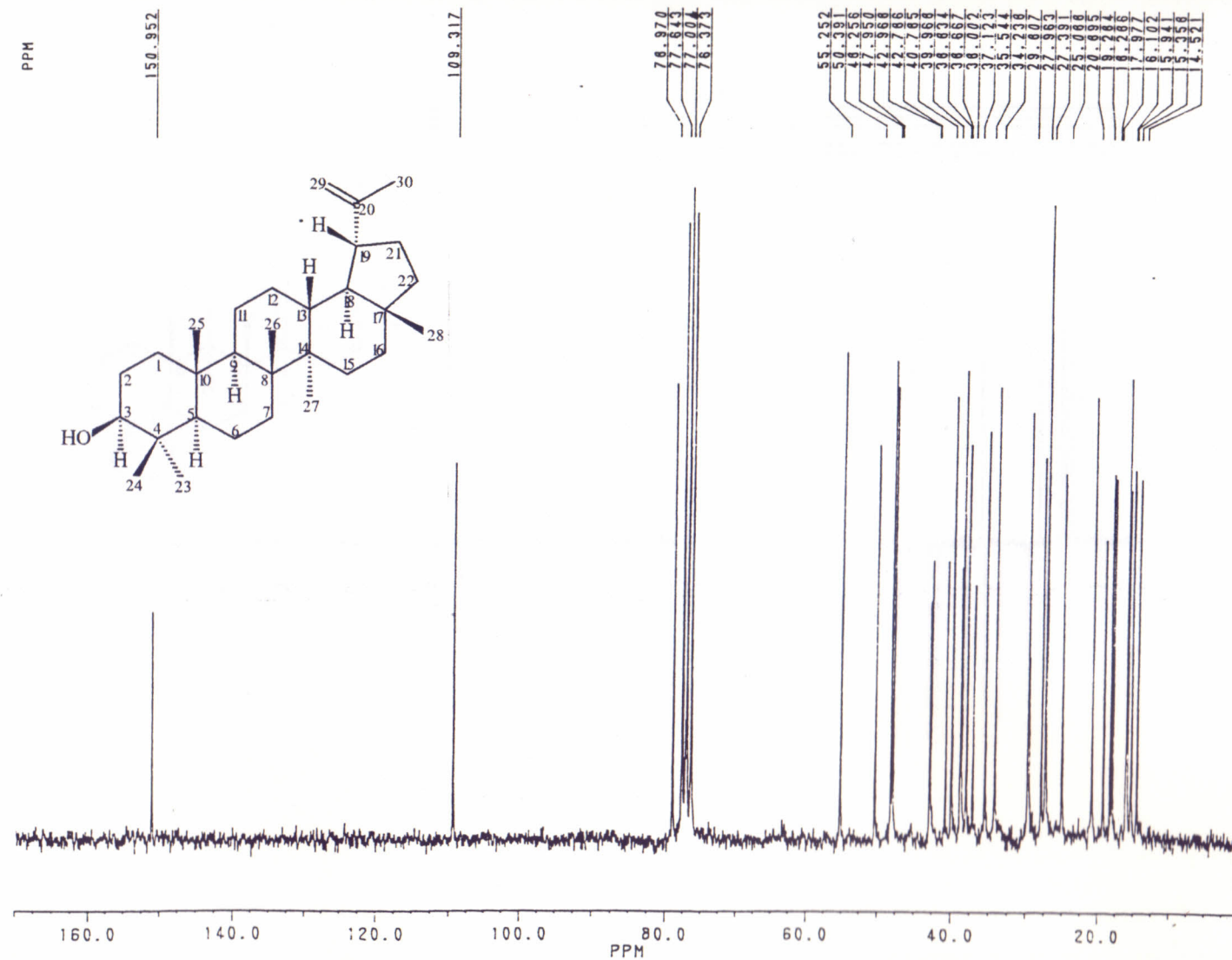


Figura 13 - Espectro de RMN ^{13}C -PND (50 MHz, CDCl_3) de BVH-1 (2)

3.2.2. Determinação estrutural de BVH-2

Desadsorsão escalonada do extrato hexânico da raiz de *B. virgilioides* forneceu a fração BVHAE, a qual foi cromatografada duas vezes, fornecendo a substância denominada BVH-2, sólido amorfo de cor amarela clara, solúvel em clorofórmio e com pf 195,6-196,5 °C (Itens 4.7 e 4.8, págs. 102 e 103).

O espectro de absorção na região do I.V. de BVH-2 (Fig. 16, pág. 47) apresentou absorção em torno de 3080-3020 cm^{-1} relacionadas a C-H insaturado (ν_{CH}), bandas em 2955, 2878, 2850 e 2810 cm^{-1} associadas a C-H saturado (ν_{CH}), uma banda em 1615 cm^{-1} referente provavelmente a carbonila α,β -insaturada ($\nu_{\text{C=O}}$), bandas em torno de 1403-1382 cm^{-1} sugerindo a presença grupamento dimetila geminado ($\nu_{\text{H}_3\text{C-C-CH}_3}$), bandas em torno de 1300-1200 cm^{-1} relacionadas a fenóis ou éteres aromáticos ($\nu_{\text{C-O}}$), além de bandas em torno de 1586-1434 cm^{-1} (ν_{ϕ}) e deformações em torno de 1300-1027 cm^{-1} e 990-640 cm^{-1} ($\delta_{\phi\text{-H}}$) indicativas da presença de anel aromático.

O espectro de RMN ^{13}C totalmente desacoplado (PND) de BVH-2 (Fig. 19, pág. 50) mostrou dezoito linhas espectrais, das quais cada uma das absorções em δ 27,9, δ 128,2, δ 128,5 e δ 130,3 foram atribuídas a dois carbonos. Utilizando-se a técnica de DEPT 135° (Fig. 20, pág. 51) pôde-se verificar o padrão de hidrogenação de cada carbono, como é mostrado na Tabela 07 (pág. 39). Pelos valores tabelados pode-se deduzir que dos dez carbonos não hidrogenados, nove eram insaturados sp^2 (δ 174,2; 154,4; 147,2; 146,9; 146,4; 141,0; 131,2; 117,3 e 110,1) e um era carbono saturado (δ 78,1); e os cinco carbonos metínicos insaturados sp^2 (δ 130,3; 128,5; 128,2; 115,3 e 104,3). A teoria do deslocamento químico permitiu correlacionar o sinal a 174,2 δ a absorção de uma carbonila flavonoídica, fato este já sugerido no espectro de I.V.

A fórmula molecular $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_5$, para BVH-2, foi deduzida com base na análise das informações obtidas acima, como mostra a Tabela 07 (pág. 39) e de acordo com espectro de massa (Fig. 17, pág. 48) que forneceu o pico do ion molecular M^+ em 364 daltons, apresentando índice de deficiência de hidrogênio (IDH) igual a treze, que juntamente com os dados já observados corroboraram que o composto denominado BVH-2 possuía um sistema flavônico.

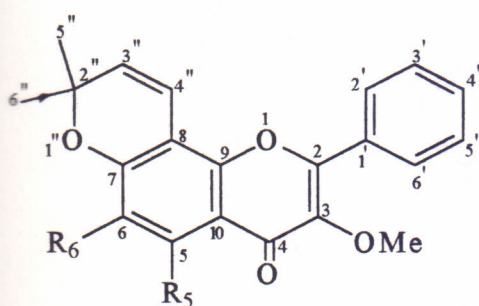
Tabela 07 - Deslocamentos químicos de carbono-13 (δ) para BVH-2 (272) obtidos dos espectros RMN ^{13}C (PND) e DEPT-135 $^{\circ}$ (50 MHz, CDCl_3).

C	CH	CH ₃	TOTAL
174,2	130,3	60,0	
154,4	130,3	56,2	
147,2	128,5	27,9	
146,9	128,5	27,9	
146,4	128,2		
141,0	128,2		
131,1	115,3		
117,3	104,3		
110,1			
78,1			
C_{10}O_3	C_8H_8	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_2$	$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_5$

BVH-2 mostrou também, em seu espectro de massa (Fig. 17, pág. 48) importantes fragmentos a m/z 105 (53 %) e a m/z 77 (63,5 %) daltons (Fig. 15, pág. 46) que juntamente com sinais vistos em seu espectro de RMN ^1H (200 MHz) (Fig. 18, pág. 49) (Tabela 09, pág. 44) a δ 8,08-8,03 (2H, m) e a δ 7,50-7,47 (3H, m) apontaram para a presença de um anel B monossustituído de um flavonóide. A presença de um grupo 2,2-dimetilcromeno foi indicada pelos sinais característicos¹⁵⁵ de seus dois prótons vinílicos formando um sistema AB, em δ 6,85 (1H, d, $J=9,9$ Hz) e δ 5,72 (1H, d, $J=9,9$ Hz), e singlete correspondente a dois grupos metila a δ 1,54 (6H, s). Observou-se também sinais a δ 3,86 (3H, s) e δ 3,95 (3H, s), cujos os deslocamentos químicos são característicos de prótons do grupo metoxila.

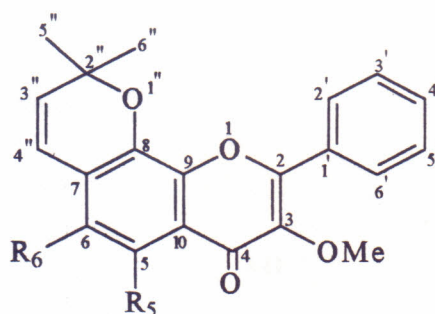
Os espectros de RMN ^{13}C -PND e DEPT-135 $^{\circ}$ (Figs. 19 e 20, pág. 50 e 51), mostraram sinais de carbonos metínicos aromáticos em δ 130,3, δ 128,5, δ 128,2 e δ 104,3 de dois grupos metila em δ 27,9, de dois grupos metínico vinílicos em δ 130,3 e δ 115,3 e de dois grupos metoxila em δ 60,0 e a δ 56,2. Esta dedução foi estabelecida pela teoria do deslocamento químico e a correlação dos prótons com os referidos carbonos revelada nas interações (Tabela 09, pág. 44) vistas em seu espectro de RMN bidimensional de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 ($^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ - COSY - $^1J_{\text{CH}}$) (Fig. 21, pág. 52).

Observou-se ainda em seu espectro de RMN ^{13}C (PND), sinal a δ 60,0 que é característico de metoxila estericamente impedida de C-3 de uma 3-metoxiflavona¹⁵⁶, um outro a δ 56,2 sugeriu a presença de uma metoxila ligada a um anel aromático que teria pelo menos uma posição *orto* livre¹⁵⁷. Esta última observação foi assegurada pelo espectro de RMN bidimensional de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 a longa distância [$^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ - COSY - $^n\text{J}_{\text{CH}}$ ($n=2$ e $n=3$)] (Fig. 22, pág. 53), onde observou-se uma correlação em $^2\text{J}_{\text{CH}}$ de um carbono aromático (δ 146,9) com um próton a δ 7,48 (1H, s) que se localizaria em posição *orto* a este carbono que sustentaria a metoxila, e a correlação em $^3\text{J}_{\text{CH}}$ deste mesmo carbono com os prótons metoxílicos a δ 3,93 (3H, s) (Tabela 09, pág. 44). Como o anel B seria monossustituído a metoxila estaria em C-5, C-6, C-7 ou C-8 sugerindo-se portanto que BVH-2 seria uma 3-metoxiflavona com as alternativas estruturais abaixo:



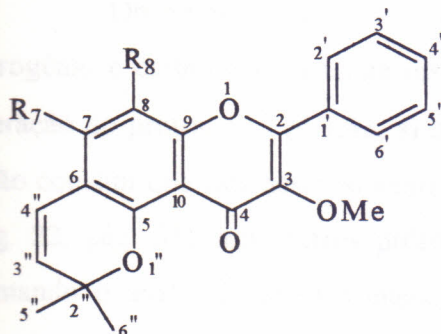
I. $\text{R}_5 = \text{MeO}$, $\text{R}_6 = \text{H}$

II. $\text{R}_5 = \text{H}$, $\text{R}_6 = \text{MeO}$



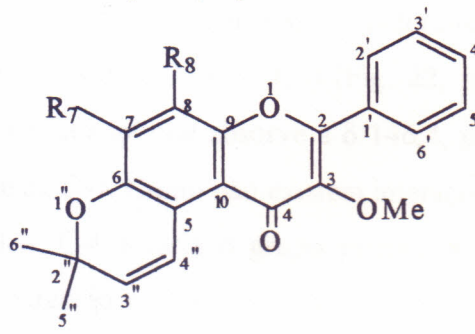
III. $\text{R}_5 = \text{MeO}$, $\text{R}_6 = \text{H}$

IV. $\text{R}_5 = \text{H}$, $\text{R}_6 = \text{MeO}$



V. $\text{R}_7 = \text{MeO}$, $\text{R}_8 = \text{H}$

VI. $\text{R}_7 = \text{H}$, $\text{R}_8 = \text{MeO}$

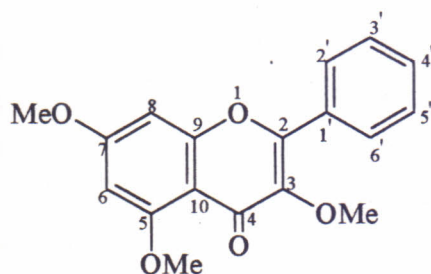
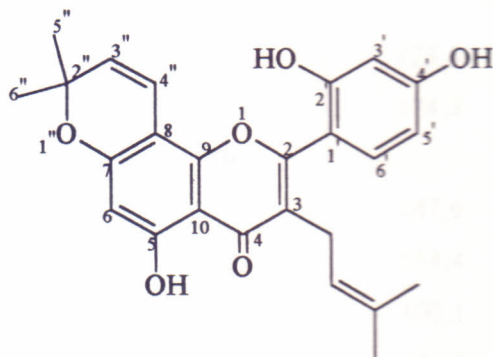
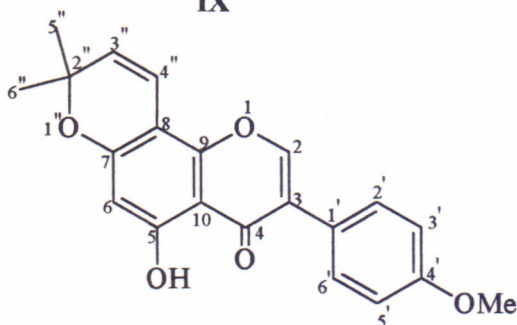
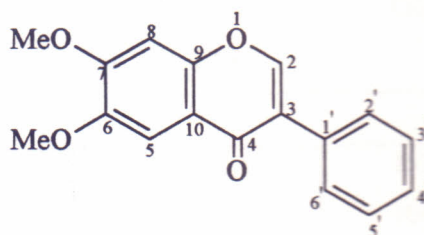


VII. $\text{R}_7 = \text{MeO}$, $\text{R}_8 = \text{H}$

VIII. $\text{R}_7 = \text{H}$, $\text{R}_8 = \text{MeO}$

A comparação dos deslocamentos químicos de RMN ^{13}C de BVH-2 com os das substâncias modelo (IX, X, XI e XII)¹⁵⁶, conforme mostra a Tabela 08 (pág. 42), permitiu definir os sinais para cada carbono do composto e localizar a metoxila em C-6 (146,9 δ). Esta última dedução foi reforçada pelo espectro bidimensional de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 a longa distância ($^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ - COSY - $^3\text{J}_{\text{CH}}$) (Fig. 22, pág. 53), pois

neste observou-se a correlação do próton H-5 (δ 7,48, s) com C-4 em δ 174,2 (Tabela 9, pág. 44), o valor de deslocamento químico atribuído a este carbono pôde ser comparado com o sinal de C-4 (δ 173,6) da substância modelo **IX**.

**IX****X****XI****XII**

Através destas análises, somente as alternativas estruturais **II** e **IV** poderiam ser sugeridas, pois diferem somente na posição do grupo 2,2-dimetilcromeno no anel A.

Observou-se no espectro bidimensional de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 a longa distância ($^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ - COSY - $^3J_{\text{CH}}$) (Fig. 22, pág. 53) a interação do próton H-5 (δ 7,48, s) com um carbono sp^2 que absorve a δ 146,4, permitindo então concluir que este deslocamento químico é de C-7. Como não existem interações de C-7 (Fig. 22, pág. 53) com outros prótons em $^3J_{\text{CH}}$, C-8 levaria o grupo prenila que ciclizou formando o anel 2,2-dimetilcromeno com o oxigênio sustentado por C-7, sendo então a alternativa estrutural **II**, a que corresponde BVH-2. Desta forma, caracterizou-se BVH-2 como a 3,6-dimetoxi-6'',6''-dimetilcromeno-(7,8,2'',3'')-flavona (**272**).

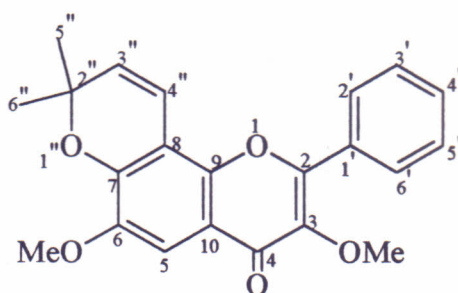
Tabela 08 - Comparação dos deslocamentos químicos de RMN ^{13}C de BVH-2 (272) com os das substâncias modelos IX, X, XI e XII¹⁵⁶.

C	BVH-2 (CDCl ₃)	IX (DMSO-d ₆)	X (DMSO-d ₆)	XI (CDCl ₃)	XII (CDCl ₃ +DMSO-d ₆)
2	154,4	152,0	158,6		
3	141,0	141,4	120,2	122,6	123,6
4	174,2	173,6	181,8	180,6	174,3
5		160,5	151,9	159,2	
6	146,9				147,6
7	146,4	163,5	162,0	162,0	154,4
8	110,1		105,6	109,1	100,1
9	147,2	158,4	162,7	151,9	152,0
10	117,3	109,1	101,3	105,7	117,3
1'	131,2	130,5	110,9	123,2	132,3
2''	78,1			77,8	
CH					
2				152,1	153,2
5	104,3				104,4
6		95,5	98,9	99,9	
8		92,1			
2'			156,7		
3'			103,0		
4'			161,0	159,5	
5'			107,0		
6'			131,3		
2' 6'	128,2	127,7		129,7	128,9
3' 5'	128,5	128,0		113,7	128,1
4'	130,3	129,0			127,7
3''	130,3			127,17	
4''	115,3			114,2	
CH₃					
MeO-3	60,0				
MeO-6	56,2				56,3
5''	27,9			27,9	
6''	27,9			27,9	

A análise das demais interações no espectro bidimensional de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 a longa distância [$^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ - COSY - $^nJ_{\text{CH}}$ ($n=2$ e $n=3$)] (Fig. 22, pág. 53), estão de acordo com a proposição estrutural II (272).

A comparação dos dados de RMN ^1H para BVH-2 (272) com aqueles relatados na literatura para a 3,6-dimetoxi-6'',6''-dimetilcromeno-(7,8,2'',3'')-flavona¹⁵⁸ (Tabela 10, pág. 45), confirmaram a identidade estrutural entre elas.

A referida substância foi anteriormente isolada de *Derris obtusa*¹⁵⁸ e *Derris arraripensis*¹⁵⁹, mas seus dados de RMN ^{13}C são relatados pela primeira vez.



(272)

Tabela 09 - Deslocamentos químicos de RMN ¹³C e correlações ¹H/¹³C [¹H x ¹³C - COSY - ¹J_{CH} e ¹H x ¹³C - COSY - ⁿJ_{CH} (n=2 e 3)] de BVH-2 (272) (CDCl₃), deslocamento químico em δ (ppm) e constante de acoplamento (J) em Hz

C	¹ H x ¹³ C - COSY - ¹ J _{CH}		¹ H x ¹³ C - COSY - ⁿ J _{CH} (n=2 e 3)	
	Deslocamento Químico δ de RMN ¹³ C	Deslocamento Químico δ de RMN ¹ H	² J _{CH}	³ J _{CH}
2	154,4			
3	141,0			MeO-3
4	174,2			H-5
6	146,9		H-5	MeO-6
7	146,4			H-5
8	110,1			H-3''
9	147,2			H-4''
10	117,3			
1'	131,2			
2''	78,1		H-3'', 3H-5'', 3H-6''	
CH				
5	104,3	7,48(s)		
2' 6'	128,2	8,08-8,03 (m)		
3' 5'	128,5	7,50-7,48(m)		
4'	130,3	7,50-7,48(m)		
3''	130,3	5,72 (d, J=9,9 Hz)		3H-5'', 3H-6''
4''	115,3	6,85 (d, J=9,9 Hz)		
CH ₃				
MeO-3	60,0	3,86(s)		
MeO-6	56,2	3,95(s)		
5''	27,9	1,54(s)		
6''	27,9	1,54(s)		

Tabela 10 - Comparação dos deslocamentos químicos de RMN ^1H de BVH-2 (272) com dados descritos na literatura¹⁵⁸(CDCl_3), deslocamento químico em δ (ppm) e constante de acoplamento (J) em Hz.

Carbono	BVH-2 (272), (CDCl_3), (200 MHz)	3,6-Dimetoxi-6'',6''-dimetilcromeno-(7,8,2'',3'')-flavona, (CDCl_3), (100 MHz)
5	7,48 (1H, s)	7,48 (1H, d, J=8,0 Hz)
2' 6'	8,08-8,03 (2H, m)	8,12-8,02 (2H, m)
3' 5'	7,50-7,48 (2H, m)	7,54-7,50 (2H, m)
4'	7,50-7,48 (1H, m)	7,54-7,50 (1H, m)
3''	5,72 (1H, d, J=9,9 Hz)	5,75 (1H, d, J=10Hz)
4''	6,85 (1H, d, J=9,9 Hz)	6,88 (1H, d, J=10Hz)
5'' 6''	1,54 (6H, s)	1,58 (6H, s)
MeO-3	3,86 (3H, s)	3,90 (3H, s)
MeO-6	3,95 (3H, s)	3,98 (3H, s)

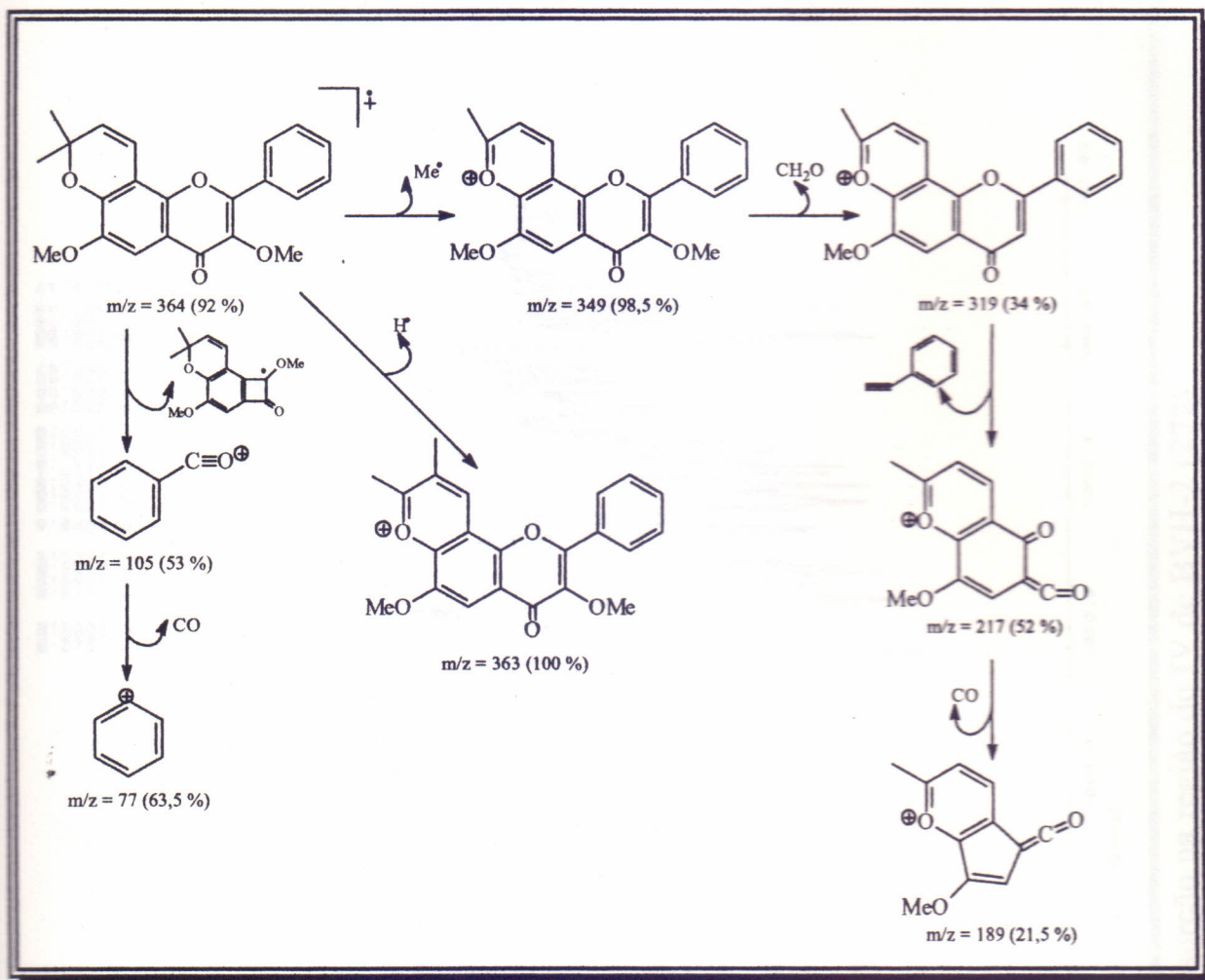


Figura 15 -Principais caminhos de fragmentação de BVH-2 (272) no espectrômetro de massa.

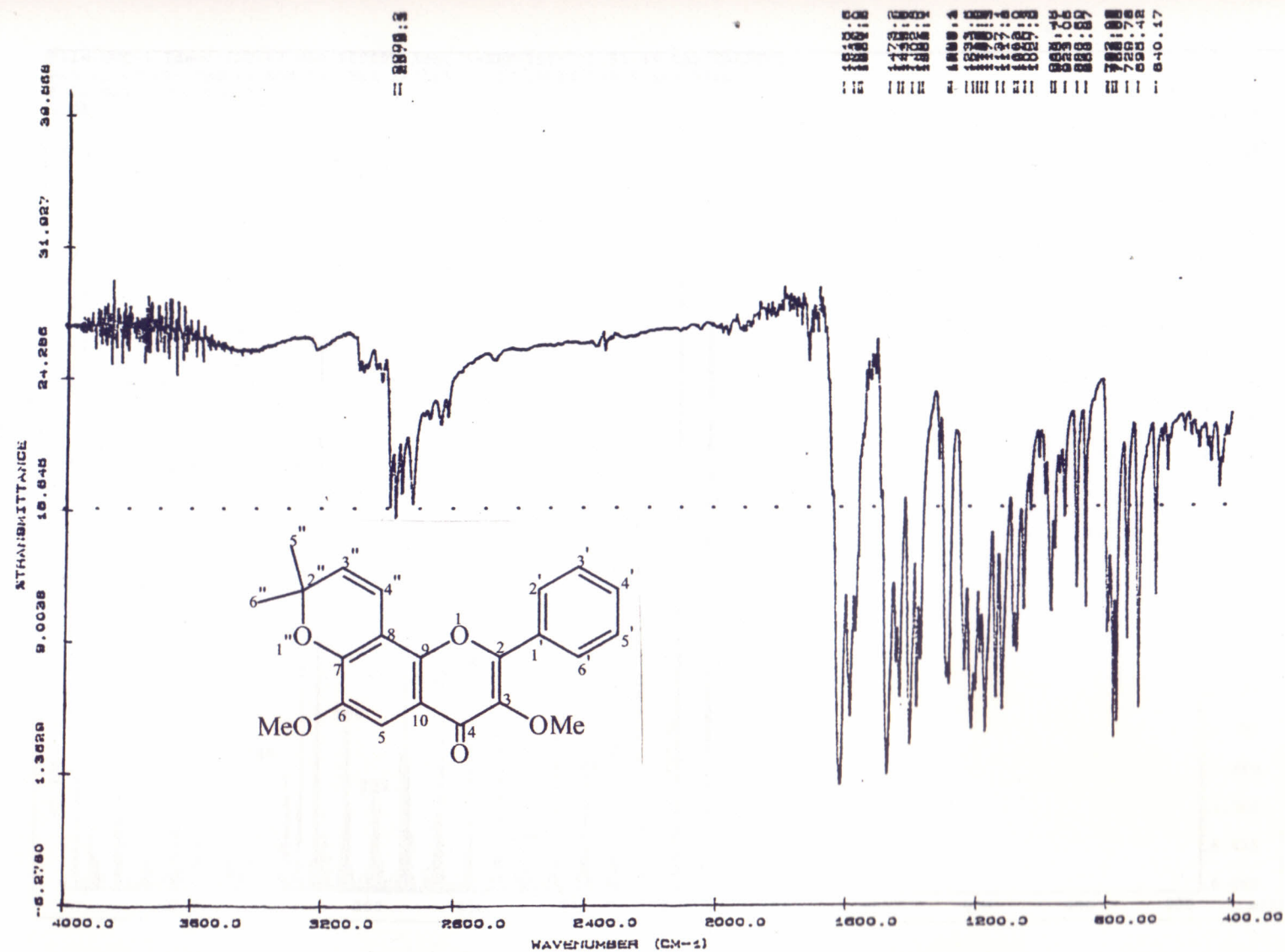


Figura 16 - Espectro de absorção na região do IV de BVH-2 (272)

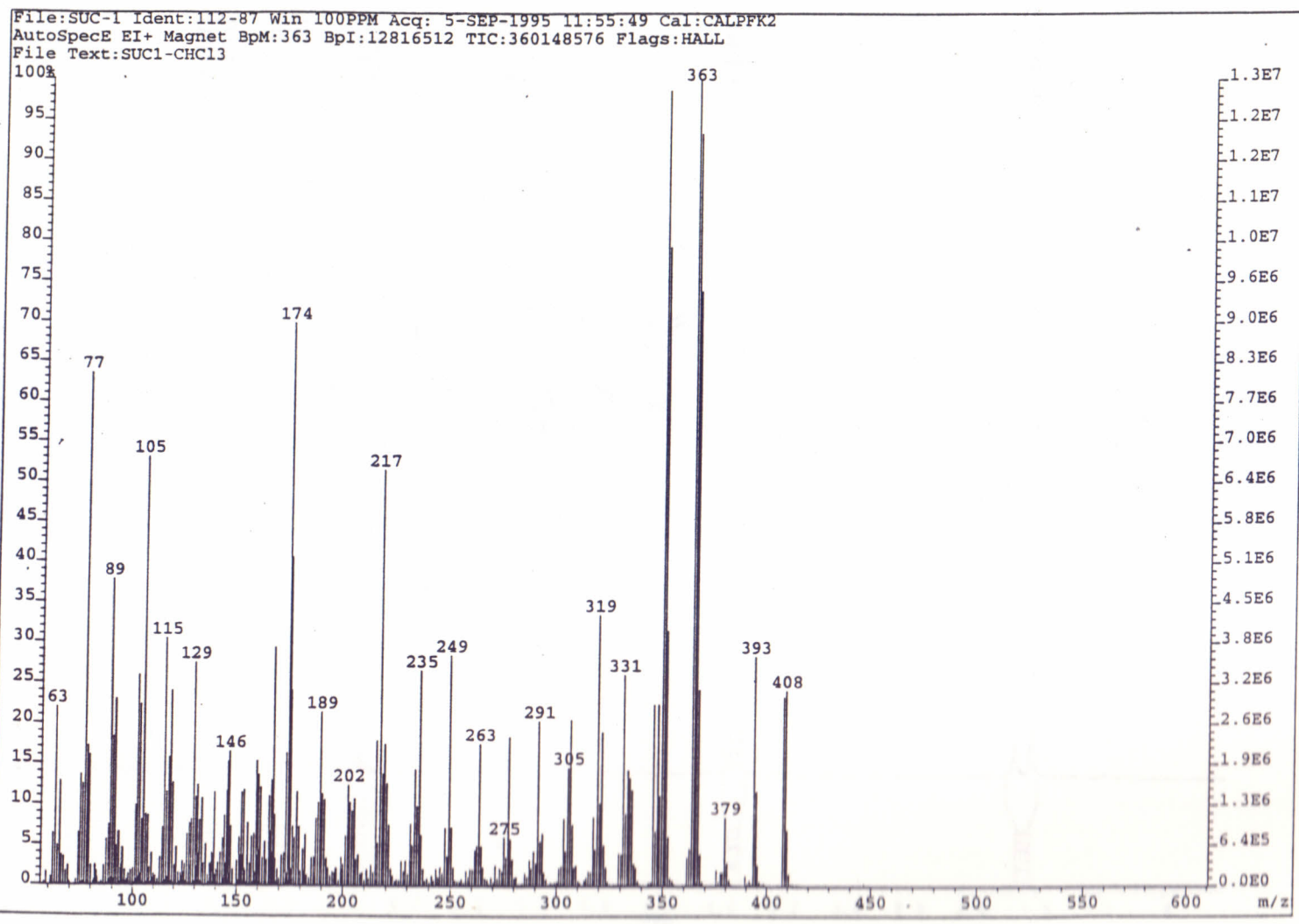


Figura 17 - Espectro de massa (I.E. 70 ev) de BVH-2 (272)

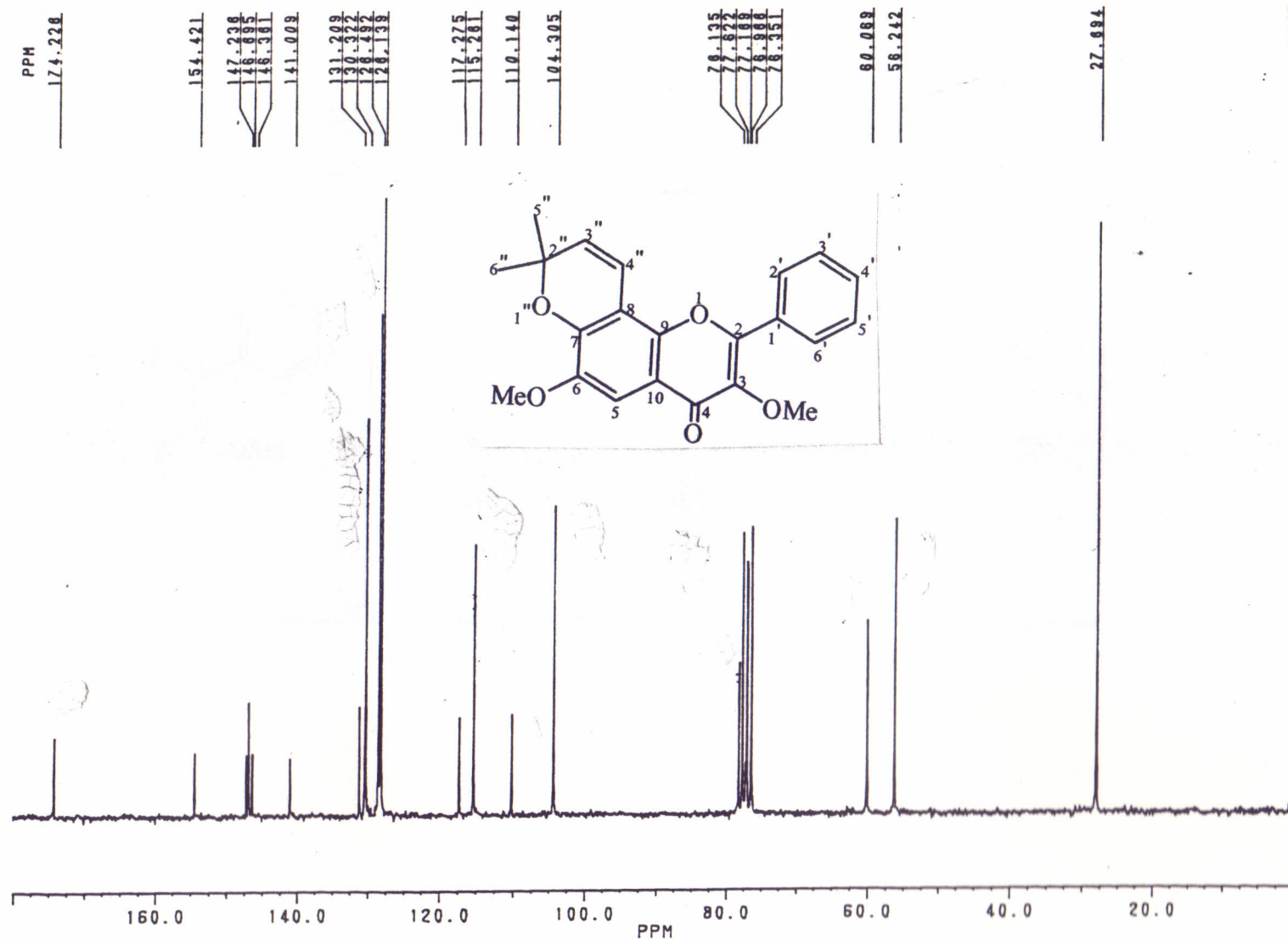


Figura 19 - Espectro de RMN ^{13}C -PND (50 MHz, CDCl_3) de BVH-2 (272)

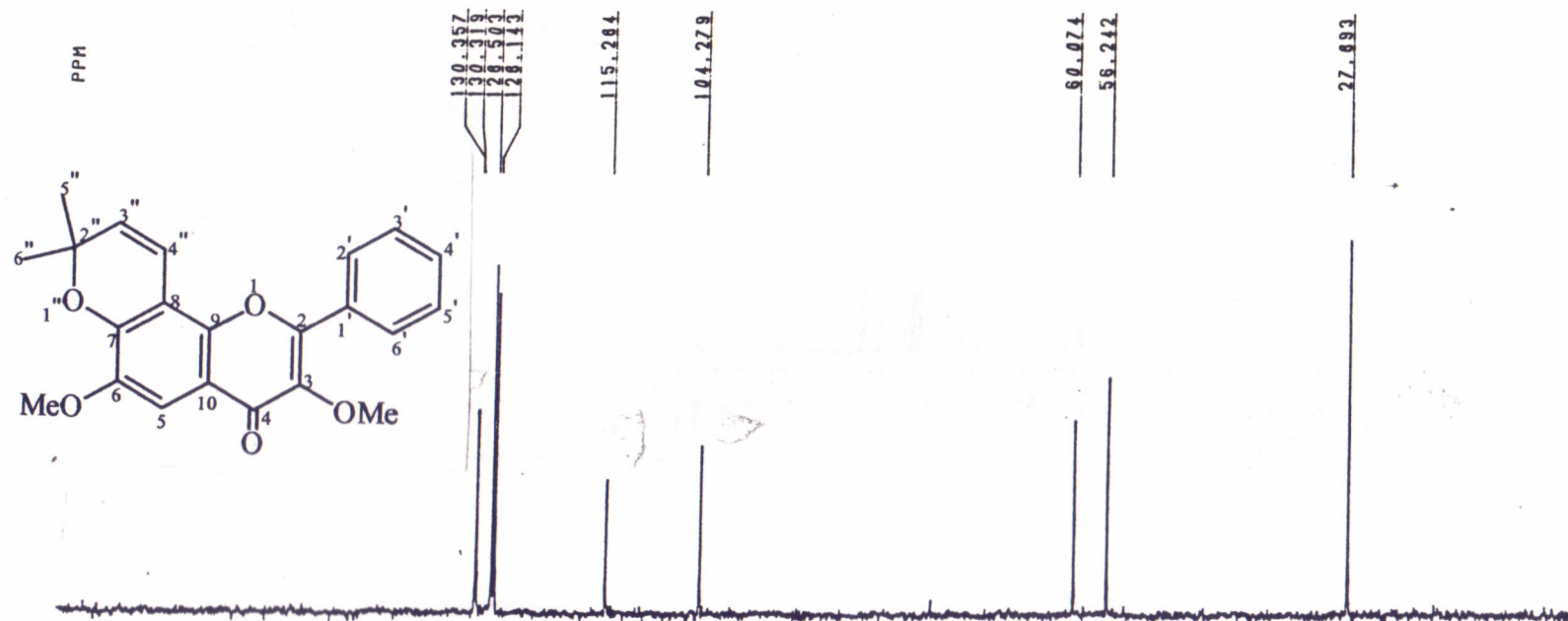


Figura 20 - Espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135° (50MHz, CDCl_3) de BVH-2 (272)

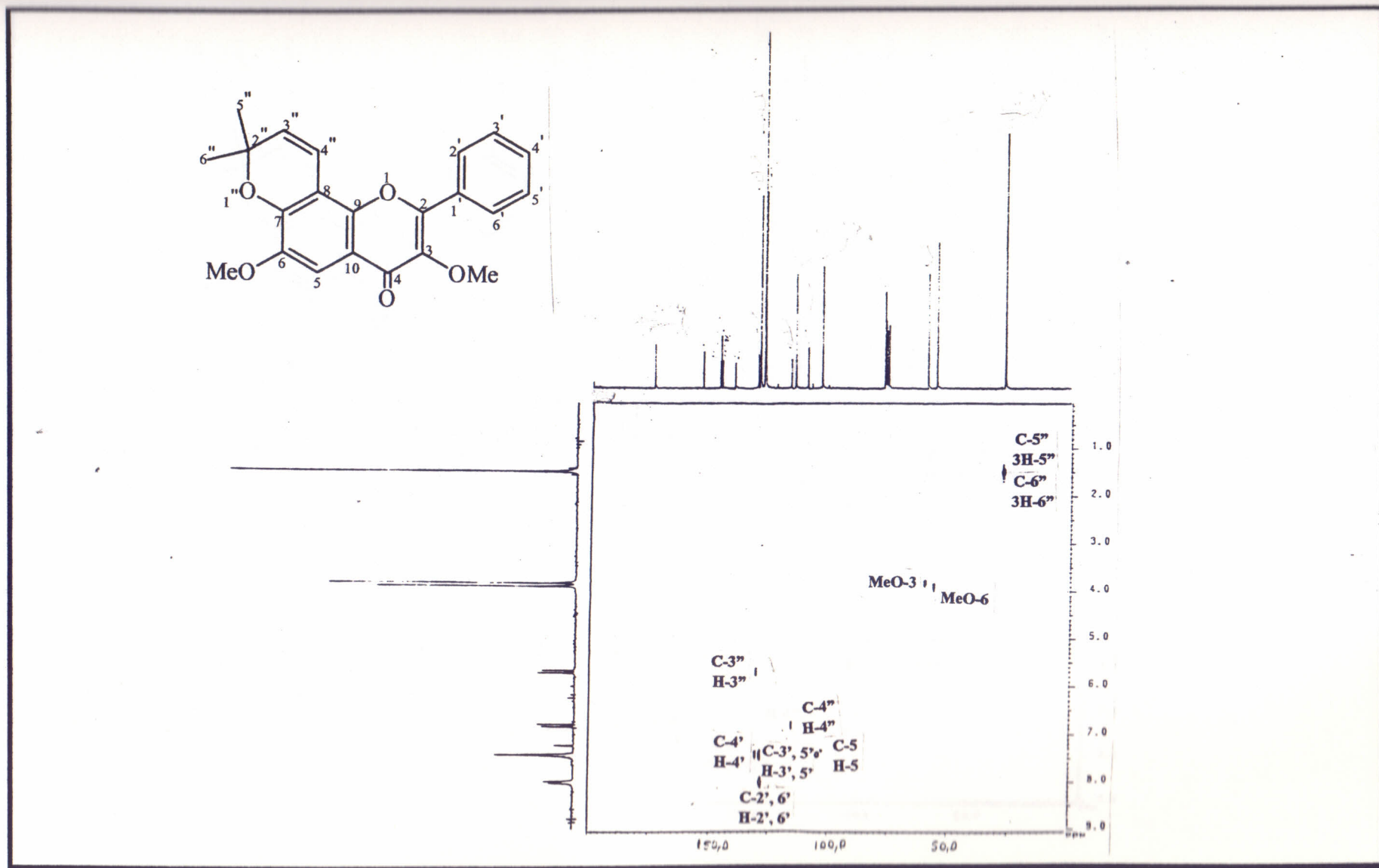


Figura 21 - Espectro bidimensional de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono13 ($^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ - COSY - $^1J_{\text{CH}}$) de BVH-2 (272)

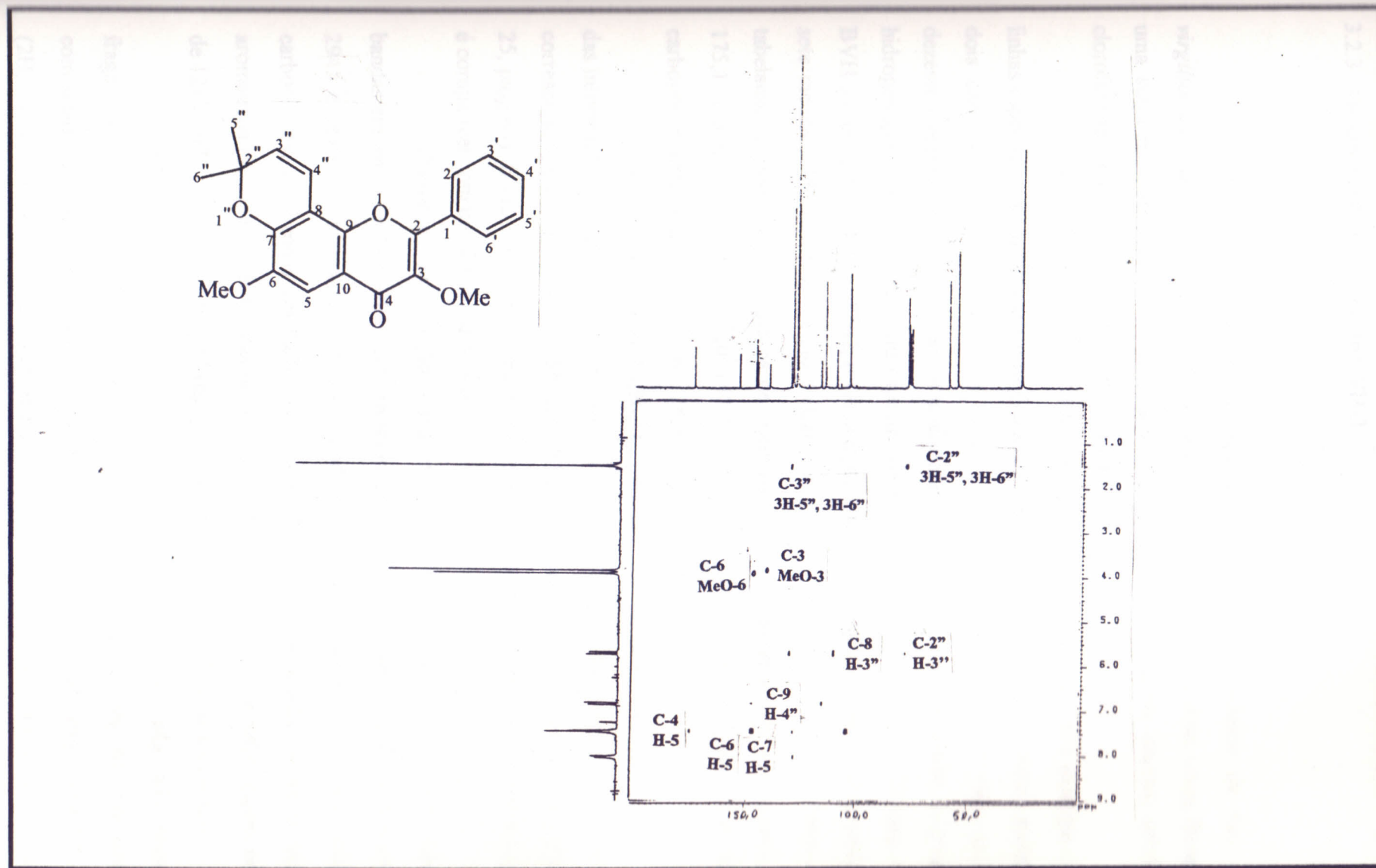


Figura 22 - Espectro bidimensional de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 a longa distância [$^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ - COSY - $^nJ_{\text{CH}}$ ($n=2$ e $n=3$)] de BVH-2 (272)

3.2.3. Determinação estrutural de BVH-3

À partir da desadsorção escalonada do extrato hexânico da raiz de *B. virgilioides* obteve-se a fração BVHAE, a qual foi cromatografada duas vezes fornecendo uma substância denominada BVH-3, sólido amorfo, de cor amarela intensa, solúvel em clorofórmio e com pf 167,0-168,6 °C (Itens 4.7 e 4.8, págs. 102 e 103).

O espectro de RMN ^{13}C -PND de BVH-3 (Fig. 27, pág. 65) mostrou dezoito linhas espectrais, das quais cada uma das absorções em δ 128,3 e δ 128,6 foram atribuídas a dois carbonos. De acordo com os seus deslocamentos químicos, dos vinte carbonos, dezessete eram referentes a carbonos insaturados e três a saturados. A análise do padrão de hidrogenação por comparação do espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135° (Fig. 28, pág. 66) de BVH-3 com o de RMN ^{13}C -PND, revelou a presença de dez carbonos não hidrogenados (C), sete metínicos (CH) e três metílicos (CH_3), conforme Tabela 11 (pág. 55). Pelos valores tabelados, pôde-se deduzir que os dez carbonos não hidrogenados são insaturados sp^2 (δ 175,1; 153,4; 149,1; 147,2; 146,0; 140,8; 131,0; 130,1; 119,4 e 114,4) assim como os cinco carbonos metínicos (δ 145,6; 130,6; 128,6; 128,3 e 105,1).

A fórmula molecular $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6$, para BVH-3, foi deduzida com base na análise das informações obtidas acima, como mostra a Tabela 11 (pág. 55), e de acordo com o pico correspondente ao íon molecular M^+ em 352 daltons, registrado no espectro de massa (Fig. 25, pág. 63). BVH-3 apresentou índice de deficiência de hidrogênio (IDH) igual a treze, que é compatível com um sistema flavônico.

O espectro de absorção na região do I.V (Fig. 24, pág. 62) revelou a presença de bandas em torno de 3135-3080 cm^{-1} relacionadas a C-H insaturado (ν_{CH}), bandas em 2955, 2945 e 2850 cm^{-1} associadas a C-H saturado (ν_{CH}), uma banda em 1627 cm^{-1} referente a carbonila ($\nu_{\text{C=O}}$), bandas em 1236, 1267 e a 1285 cm^{-1} relacionadas a fenóis ou éteres aromáticos ($\nu_{\text{C-O}}$), além de bandas em torno de 1586-1444 cm^{-1} (ν_{C}) e deformações em torno de 1285-1071 cm^{-1} e 973-640 cm^{-1} ($\delta_{\text{C-H}}$) indicativas da presença de anel aromático.

BVH-3 mostrou, em seu espectro de massa (Fig. 25, pág. 63), importantes fragmentos a m/z 105 (46 %) e a m/z 77 (36 %) daltons (Fig. 23, pág. 61) que juntamente com sinais vistos em seu espectro de RMN ^1H (200 MHz) (Fig. 26, pág. 64) a δ 8,16-8,21 (2H, m) e a δ 7,49-7,52 (3H, m) apontaram para a presença de um anel B monossustituído de um flavonóide. A presença de sinais a δ 7,61 (1H, d, $J = 2,2$ Hz) e a δ 7,01 (1H, d, $J = 2,2$

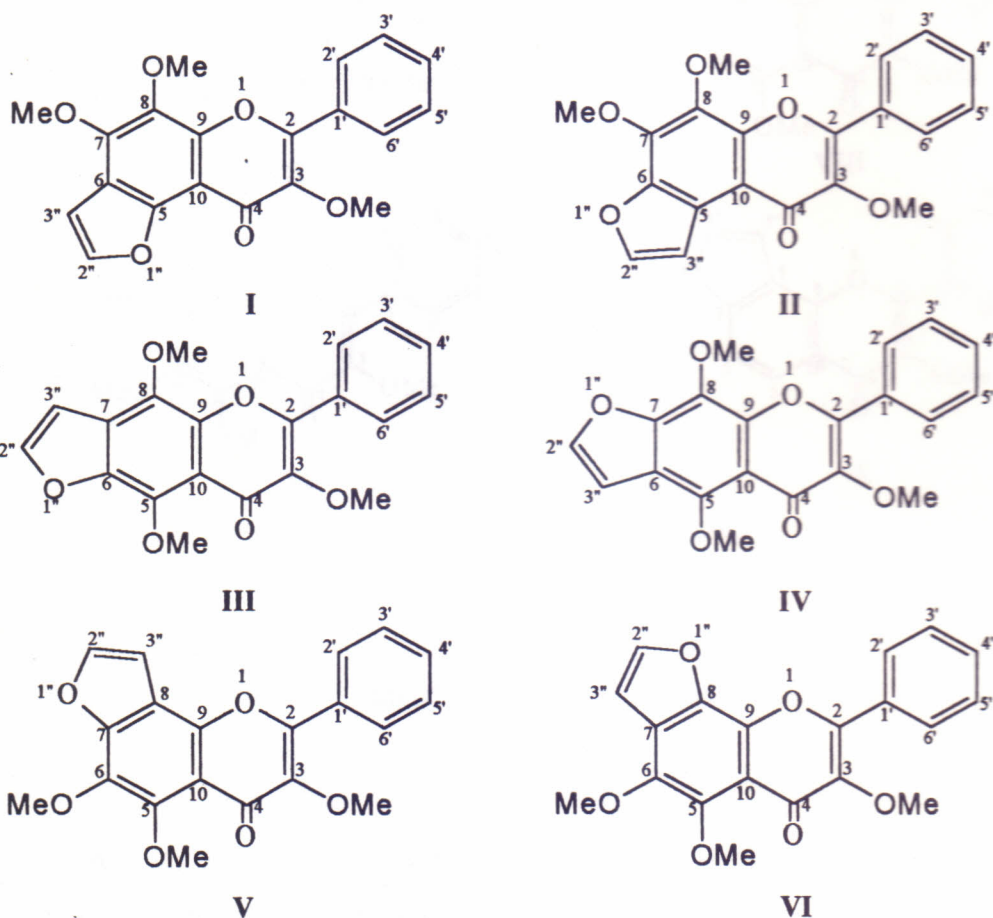
Hz) (Tabela 13, pág. 59) é característico de prótons de um sistema AB de um núcleo benzofurânico¹⁶⁰, presença esta que já tem sido sugerida por absorções a 880 e 840 cm^{-1} no espectro de I.V. Observou-se também sinais a δ 3,88 (3H, s), δ 4,21 (3H, s) e δ 4,10 (3H, s) (Tabela 13, pág. 59) cujos os deslocamentos químicos são característicos de prótons de grupo metoxila. Os espectros de RMN ^{13}C -PND e DEPT-135° (Figs. 27 e 28, págs. 65 e 66), mostraram sinais de carbonos metínicos aromáticos em δ 130,6, δ 128,6 e δ 128,3, de dois grupos metínico vinílicos em δ 145,6 e δ 105,1 e de três grupos metoxilas em δ 62,5 δ , δ 61,7 e a δ 60,1. Esta dedução foi estabelecida pela teoria do deslocamento químico e a correlação dos prótons com os referidos carbonos revelada nas interações (Tabela 13, pág. 59) vistas em seu espectro de RMN bidimensional de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 ($^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ - COSY - $^1\text{J}_{\text{CH}}$) (Fig. 29, pág. 67).

Tabela 11 - Deslocamentos químicos de carbono-13 (δ) para BVH-3 (273), obtidos dos espectros RMN ^{13}C e DEPT-135 °(50 MHz, CDCl_3).

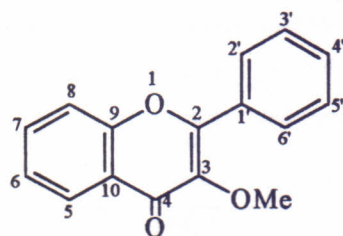
C	CH	CH ₃	TOTAL
175,1	145,6	62,5	
153,4	130,6	61,7	
149,1	128,3	60,1	
147,2	128,3		
146,0	128,6		
140,8	128,6		
131,0	105,1		
130,1			
119,4			
114,4			
C_{10}O_2	$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}$	$\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_3$	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6$

O sinal a δ 60,1 foi atribuído a metoxila estericamente impedida de C-3 de uma 3-metoxiflavona, os sinais a δ 62,5 e a δ 61,7 são coerentes com metoxilas de anel aromático sem posição *orto* livre¹⁵⁶. Como o anel B deste flavonóide seria monossustituído as metoxilas restantes estariam em A, podendo ser localizadas em C-5, C-6, C-7 e C-8. Pela

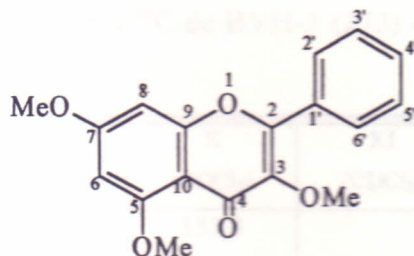
discussão até aqui realizada pôde-se portanto sugerir que BVH-3 seria uma 3-metoxiflavona com as seguintes alternativas estruturais:



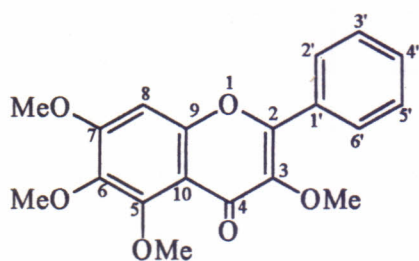
A comparação dos deslocamentos químicos de RMN ^{13}C de BVH-3 com os das substâncias modelo (VII, VIII, IX, X¹⁵⁶ e XI¹⁶¹) descritas na literatura, conforme mostra a Tabela 12 (pág. 58), permitiu atribuir os sinais característicos para quase todos os carbonos do composto como também localizar as duas metoxilas em C-6 (δ 131,0) e C-5 (δ 147,2) e comprovar a existência de anel furânico no anel A. O espectro bidimensional de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 a longa distância [$^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ - COSY - $^n\text{J}_{\text{CH}}$ ($n=2$ e $n=3$)] (Fig. 30, pág. 68) confirmou a dedução do posicionamento do núcleo furânico no anel A pelas interações de C-7 (δ 149,1) com os prótons H-2'' (δ 7,61, d, $^3\text{J}_{\text{CH}}$) e H-3'' (δ 7,01, d, $^3\text{J}_{\text{CH}}$), e de C-8 (δ 119,4) com H-2'' (δ 7,61, d, $^3\text{J}_{\text{CH}}$). Este mesmo espectro permitiu, inequivocamente, atribuir os sinais a δ 61,7 e a δ 62,5 às metoxilas de C-6 e C-5 respectivamente, pelas interações de C-5 (δ 147,23) com os prótons da MeO-5 (δ 4,21, s) e de C-6 (δ 131,01) com os da MeO-6 (δ 4,10, s) (Tabela 13, pág. 59).



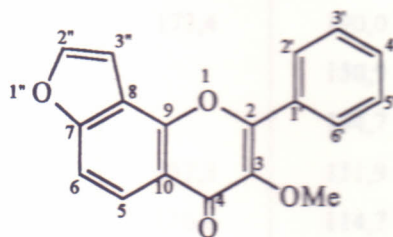
VII



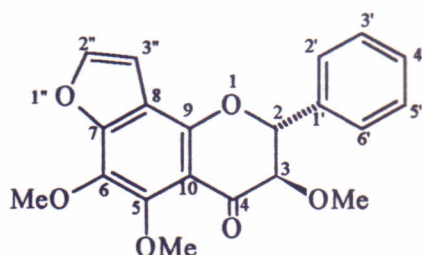
VIII



IX



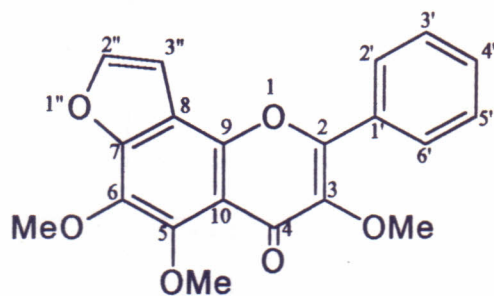
X



XI

Através destas análises, somente a alternativa estrutural V poderia ser sugerida, sendo esta a estrutura que corresponde a BVH-3 (273).

A comparação dos deslocamentos químicos do espectro de RMN ^1H de BVH-3 (273) com os da 3,5,6-trimetoxifurano-(7,8,2'',3'')-flavona encontrado em *Derris arraripensis*¹⁵⁹ (Tabela 14, pág. 60), confirmaram a identidade estrutural entre as duas substâncias. Embora já tenha sido isolada, seus dados de RMN ^{13}C são, neste trabalho, descritos pela primeira vez.



(273)

Tabela 12 -Comparação dos deslocamentos químicos de RMN ^{13}C de BVH-3 (273) com os das substâncias modelos VII, VIII, IX, X¹⁵⁶ e XI¹⁶¹.

C	BVH-3 (273) (CDCl ₃)	VII (CDCl ₃)	VIII (DMSO-d ₅)	IX (DMSO-d ₅)	X (CDCl ₃)	XI (CDCl ₃)
2	153,4	154,7	152,0	151,2	153,8	
3	140,8	140,7	141,4	139,9	141,0	
4	175,1	167,1	173,6	171,9	173,4	190,0
5	147,2		160,5	151,8		150,9
6	130,1			138,5		134,7
7	149,1		163,5	152,2	157,3	151,9
8	119,4				116,6	114,7
9	146,0	147,0	158,4	157,4	149,1	149,2
10	114,4	123,5	109,1	112,1	119,0	109,9
1'	131,0	130,5	130,3	123,9	130,3	136,5
CH						
2						82,5
3						82,4
5		122,0			120,8	
6		122,0	95,5		109,8	
7		134,0			157,3	
8		118,4	92,1	97,0		
2'			127,7	107,8		
3'				148,5		
2', 6'	128,3	128,2			127,8	128,6
3', 5'	128,6	128,6	128,8		128,3	127,1
4'	130,6	130,8	129,0	149,0	130,3	128,9
5'				108,4		
6'			128,7	123,0		
3''(α)	105,1				114,0	105,1
2''(β)	145,6				146,7	144,9
CH₃						
MeO-3	60,1		59,7		59,5	60,2
MeO-5	62,5		55,4			61,5
MeO-6	61,7					62,3
MeO-7			56,0			

Tabela 13 - Deslocamentos químicos de RMN ^{13}C e correlações $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ [$^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ - COSY - $^1\text{J}_{\text{CH}}$ e $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ - COSY - $^n\text{J}_{\text{CH}}$ (n=2 e n=3)] para BVH-3 (273), deslocamento químico em δ (ppm) e constante de acoplamento (J) em Hz.

C	$^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ - COSY - $^1\text{J}_{\text{CH}}$		$^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ - COSY - $^n\text{J}_{\text{CH}}$ (n=2 e n=3)	
	Deslocamento Químico δ de RMN ^{13}C	Deslocamento Químico δ de RMN ^1H	$^2\text{J}_{\text{CH}}$	$^3\text{J}_{\text{CH}}$
2	153,4			
3	140,8			MeO-3
4	175,1			
5	147,2			MeO-5
6	130,1			MeO-6
7	149,1			H-2'', H-3''
8	119,4			H-2''
9	146,0			H-3''
10	114,4			
1'	131,0			2H-2', 6'
CH				
2', 6'	128,3	8,16-8,21 (m)		
3', 5'	128,6	7,49-7,52 (m)		
4'	130,6	7,49-7,52 (m)		2H-2', 6'
3''(α)	105,1	7,01 (d, J=2,2 Hz)	H-2''	
2''(β)	145,6	7,61 (d, J=2,2 Hz)	H-3''	
CH₃				
MeO-3	60,1	3,88 (s)		
MeO-5	62,5	4,10 (s)		
MeO-6	61,7	4,21 (s)		

Tabela 14 - Comparação dos deslocamentos químicos de RMN ¹H de BVH-3 (273) com os da 3,5,6-trimetoxifurano-(7,8,2'',3'')-flavona descritos na literatura¹⁵⁹, deslocamento químico em δ (ppm) e constante de acoplamento (J) em Hz.

Carbono	BVH-3 (273) ,(CDCl ₃), (200 MHz)	3,5,6-trimetoxifurano-(7,8,2'',3'')- flavona, ,(CDCl ₃), (100 MHz)
2', 6'	8,16-8,21 (2H, m)	8,24 (2H, m)
3', 5'	7,49-7,52 (2H, m)	7,40-7,52 (2H, m)
4'	7,49-7,52 (1H, m)	7,40-7,52 (2H, m)
3''(α)	7,01 (1H, d, J=2,2 Hz)	7,04 (1H, q, J=2,0 Hz)
2''(β)	7,61 (1H, d, J=2,2 Hz)	7,64 (1H, d, J=2,0 Hz)
MeO-3	3,88 (3H, s)	4,02 (3H, s)
MeO-5	4,10 (3H, s)	4,12 (3H, s)
MeO-6	4,21 (3H, s)	4,24 (3H, s)

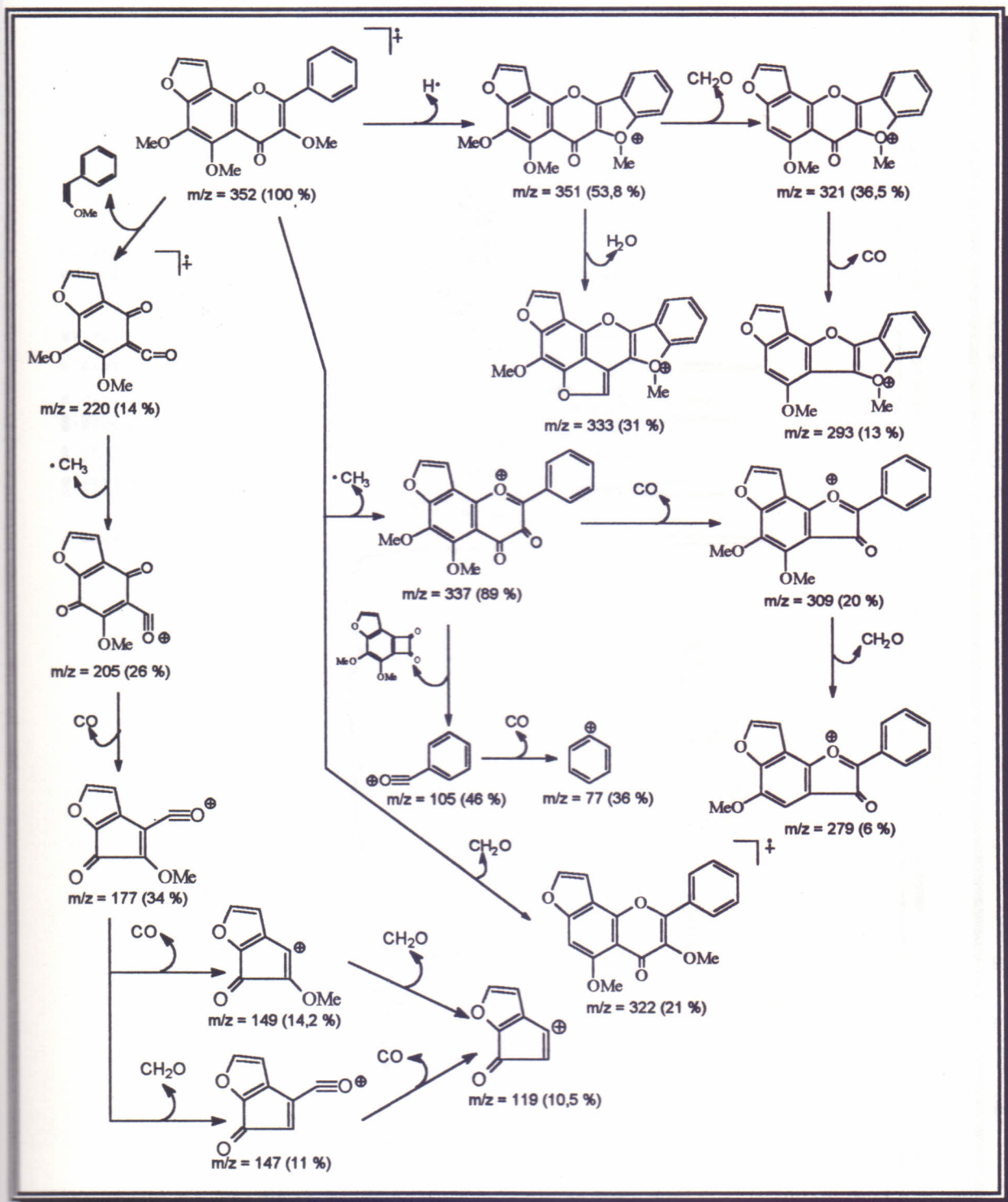


Figura 23 -Principais caminhos de fragmentação de BVH-3 (273) no espectrômetro de massa.

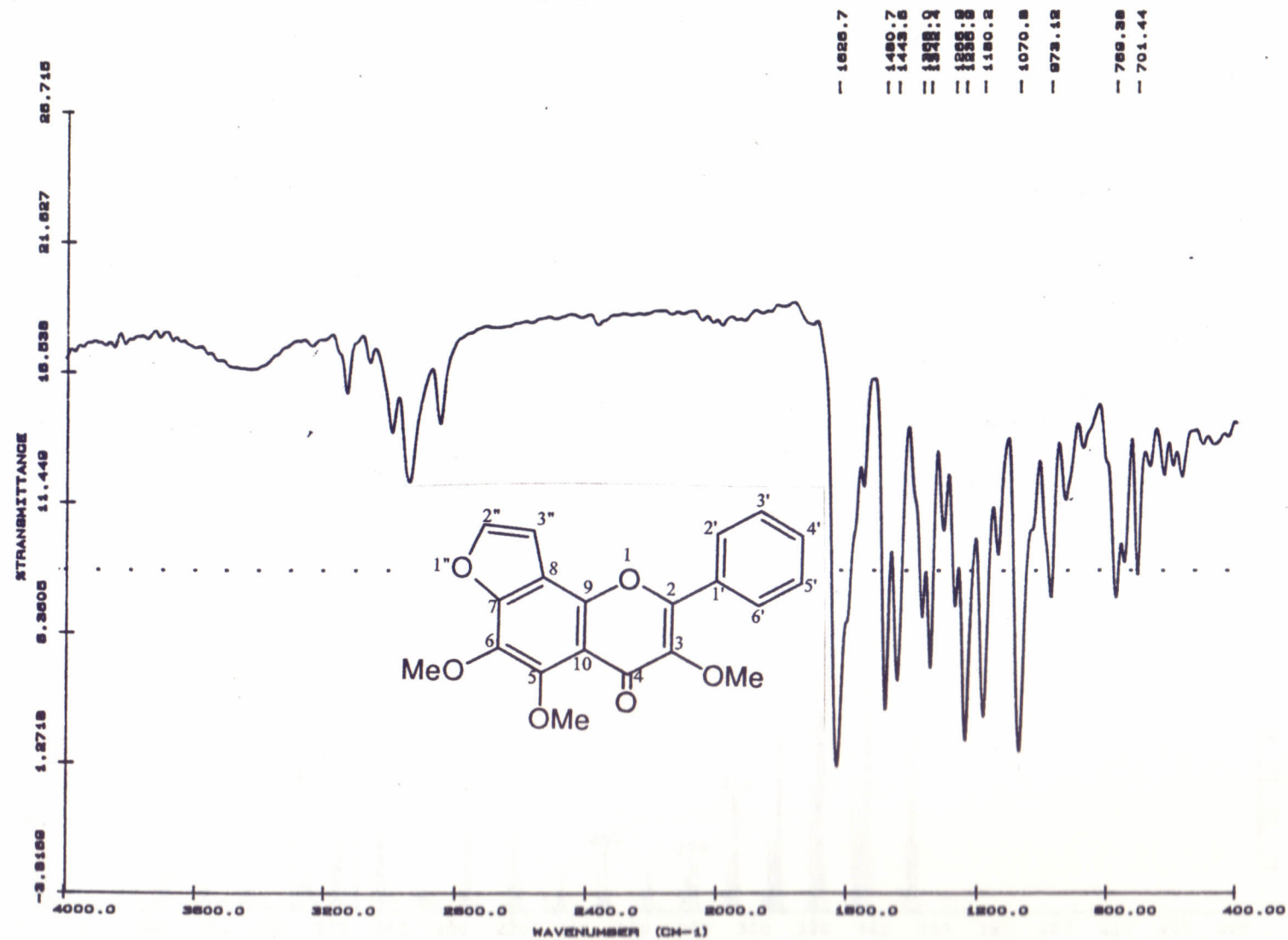


Figura 24 - Espectro de absorção na região do IV de BVH-3 (273)

File: SUC-4 Ident: 480 Acq: 10-MAY-1996 14:10:36 +14:05 Cal: PFK
AutoSpec EI+ Magnet BpI: 7606321 TIC: 106705992 Flags: HALL
File Text:

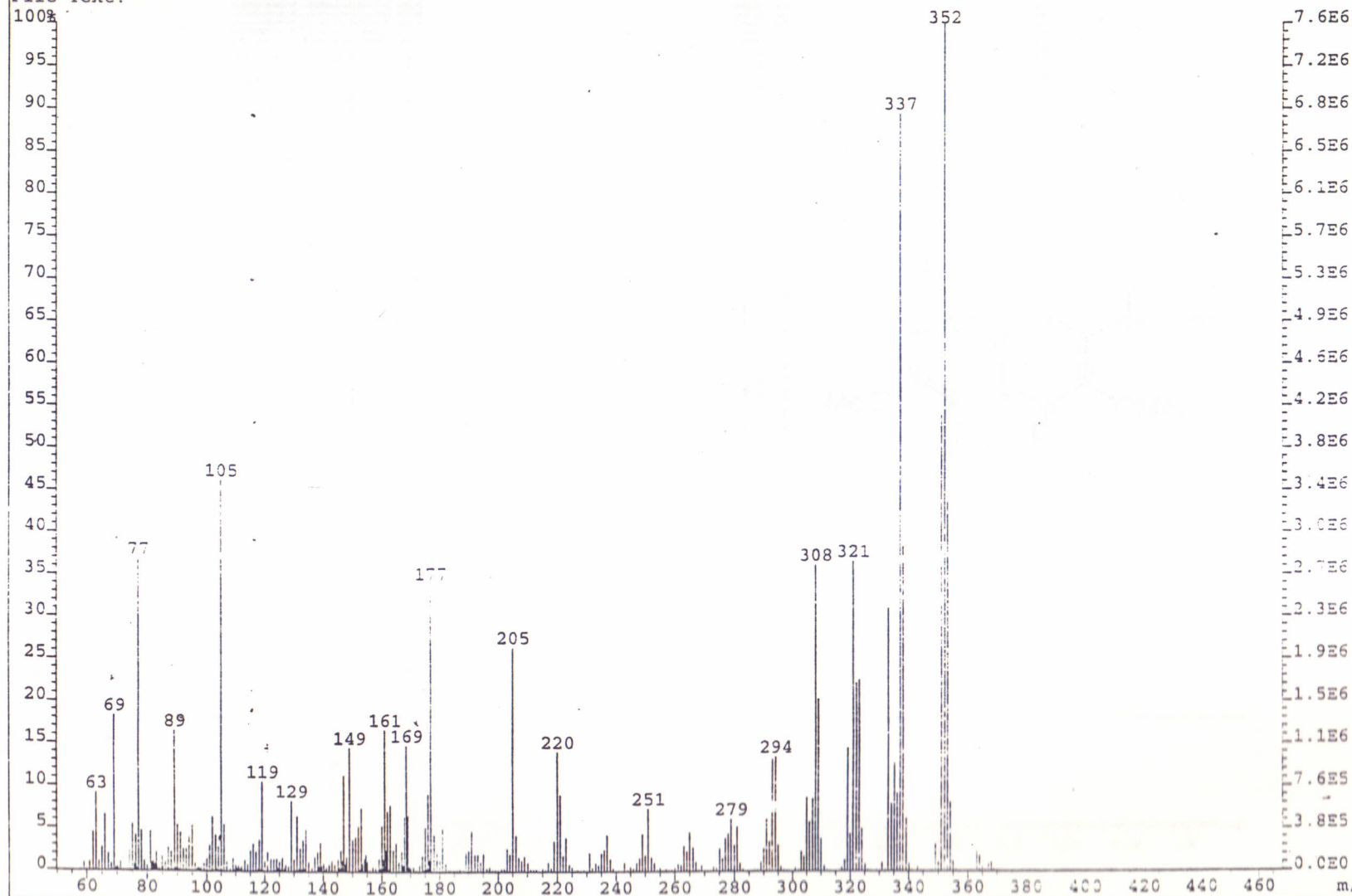


Figura 25 - Espectro de massa (I.E. 70 ev) de BVH-3 (273)

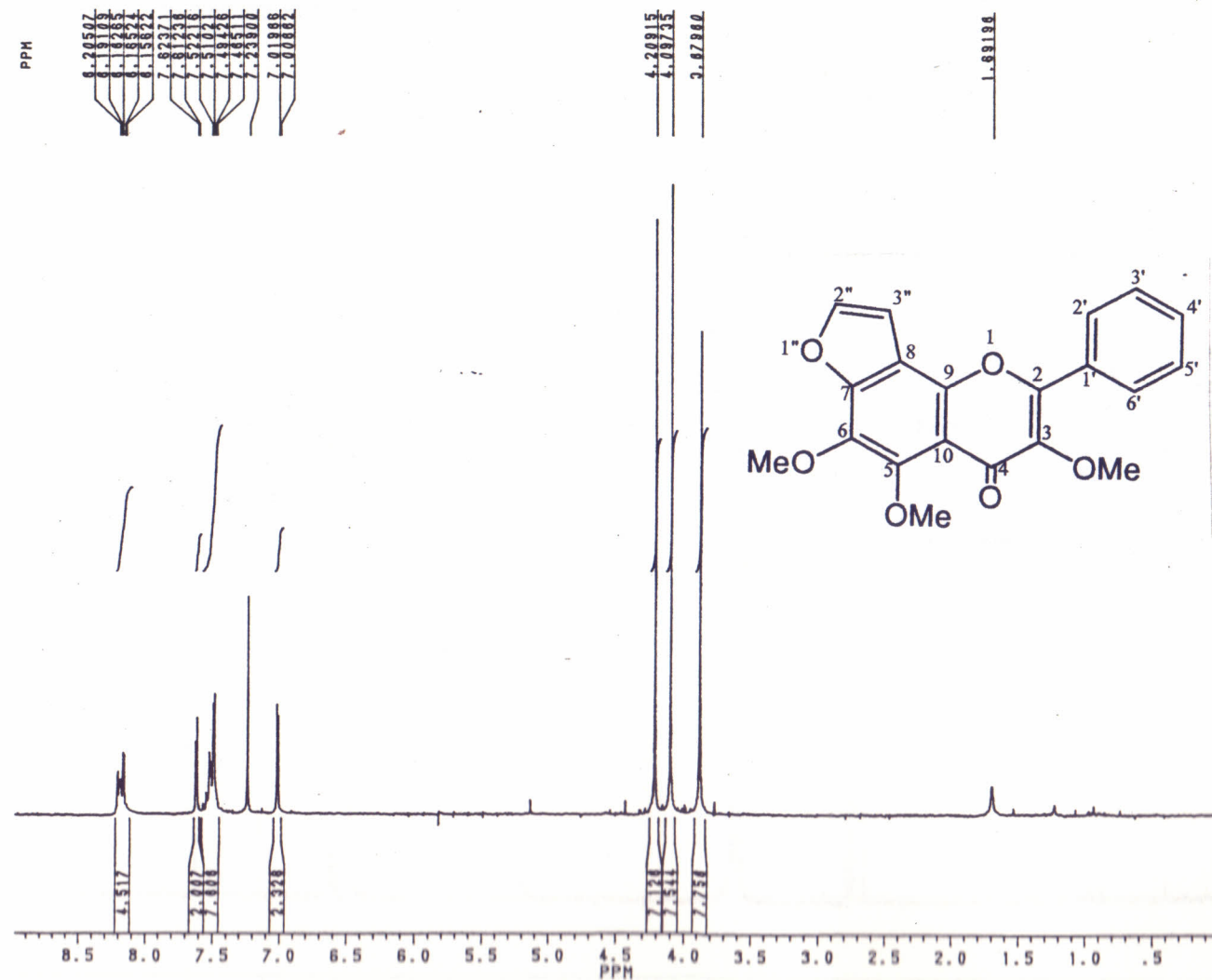


Figura 26 - Espectro de RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) de BVH-3 (273)

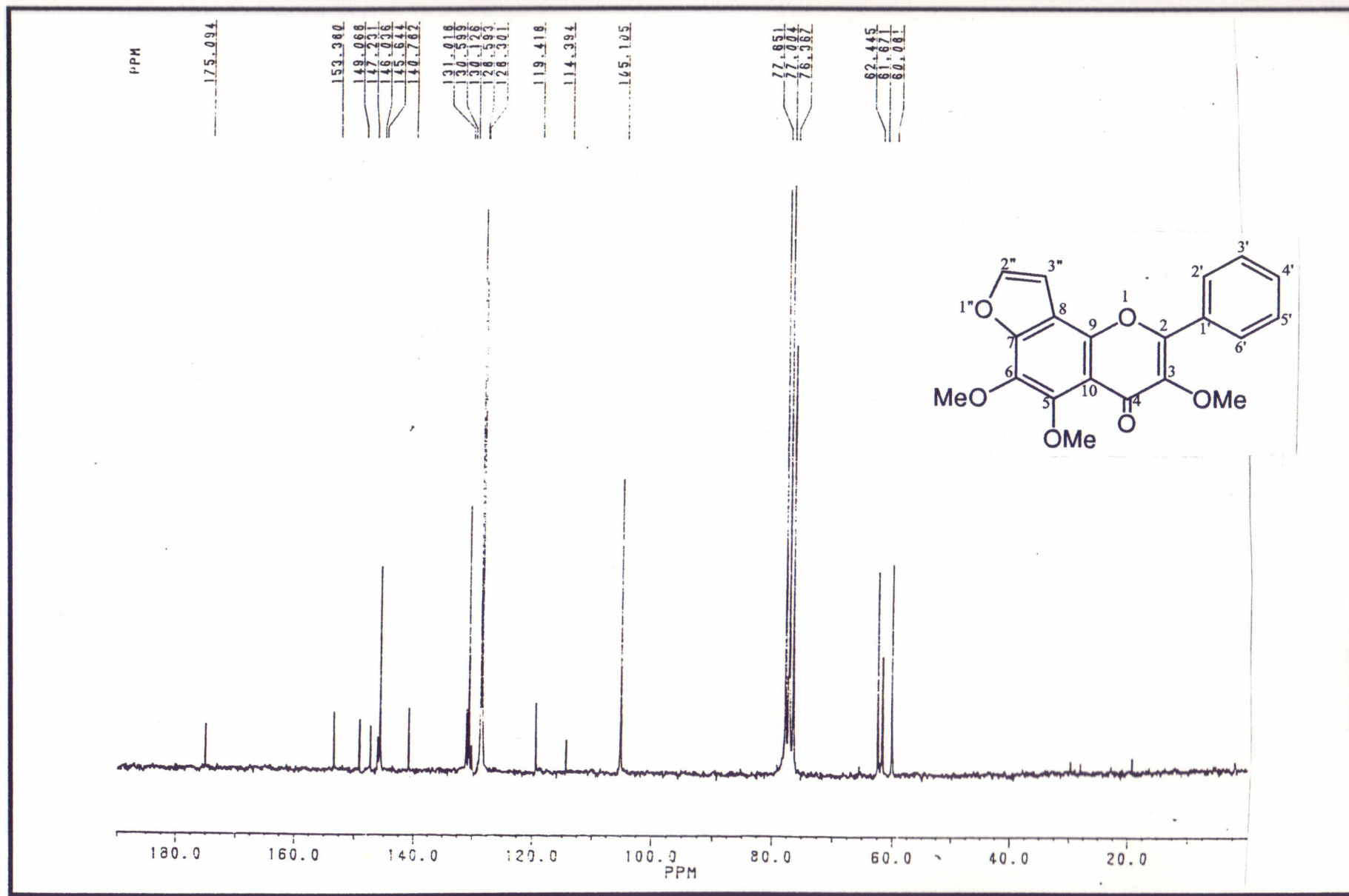


Figura 27 - Espectro de RMN ^{13}C -PND (50 MHz, CDCl_3) de BVH-3 (273)

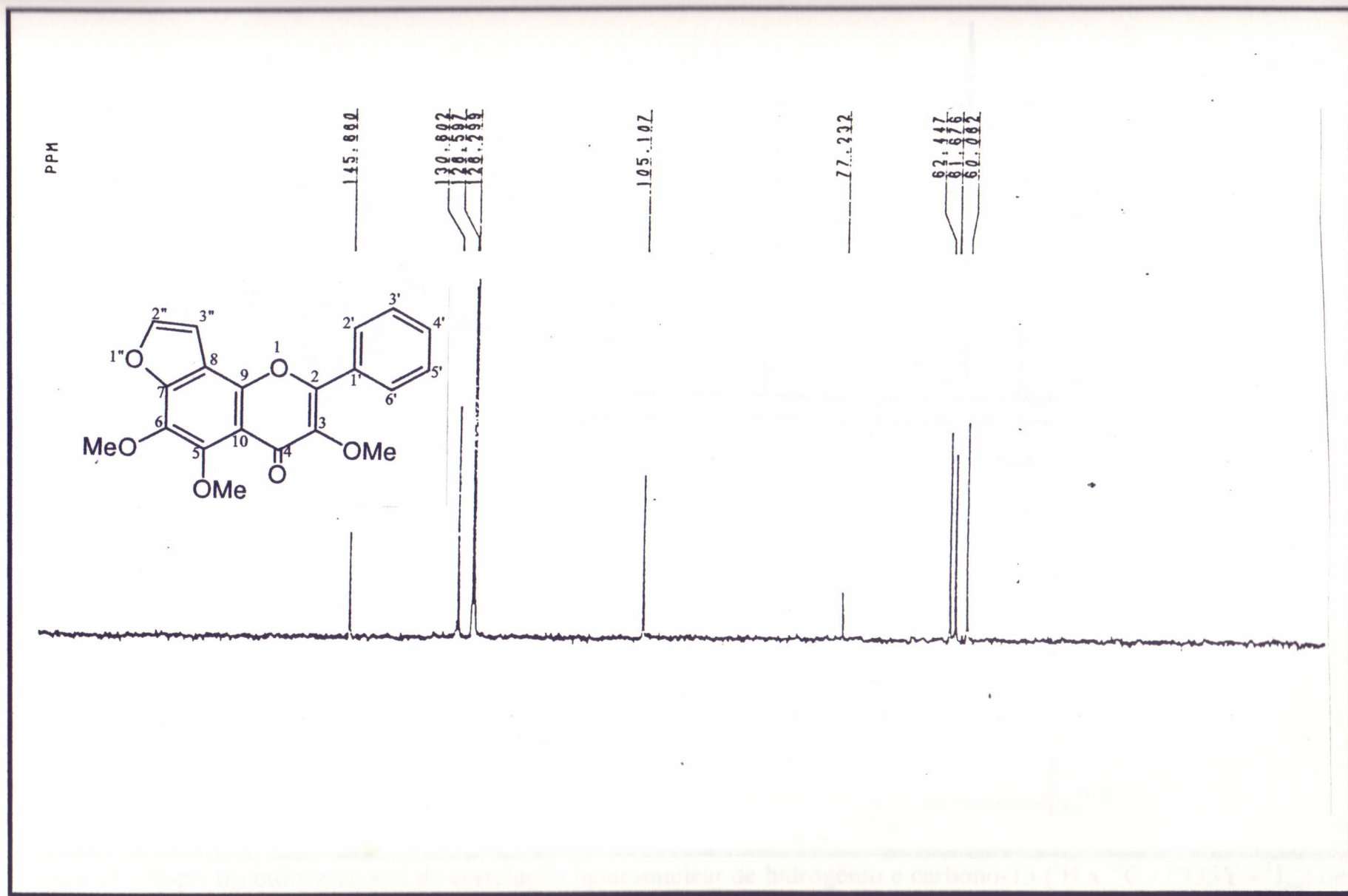


Figura 28 - Espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135° (50MHz, CDCl_3) de BVH-3 (273)

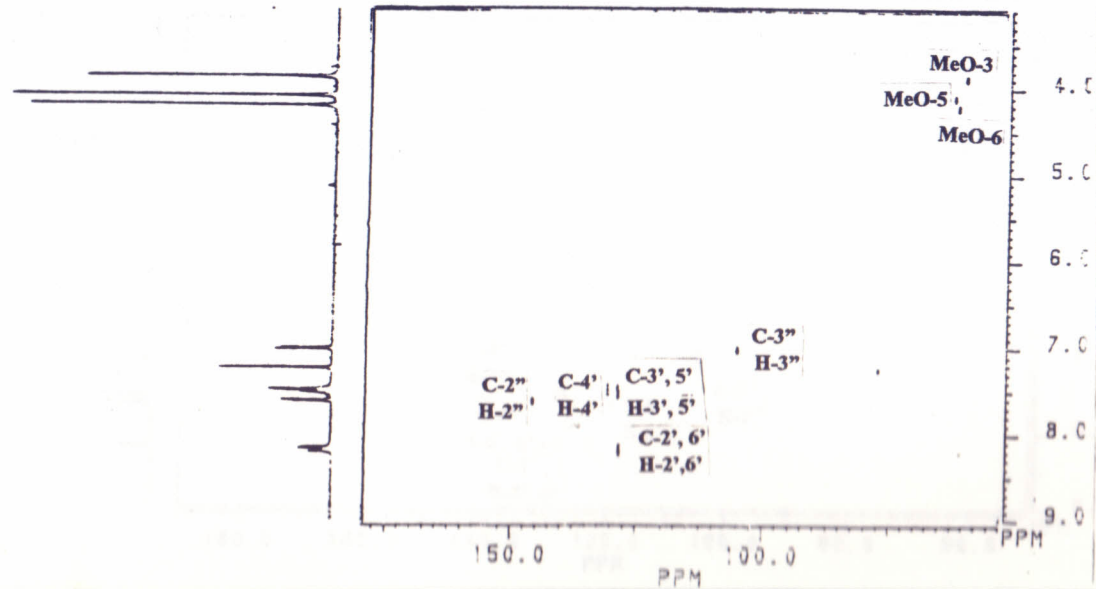
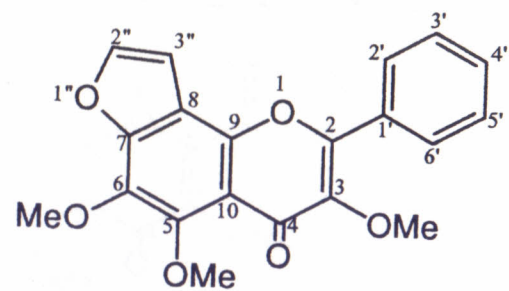


Figura 29 - Espectro bidimensional de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 ($^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ - COSY - $^1J_{\text{CH}}$) de BVH-3 (273)

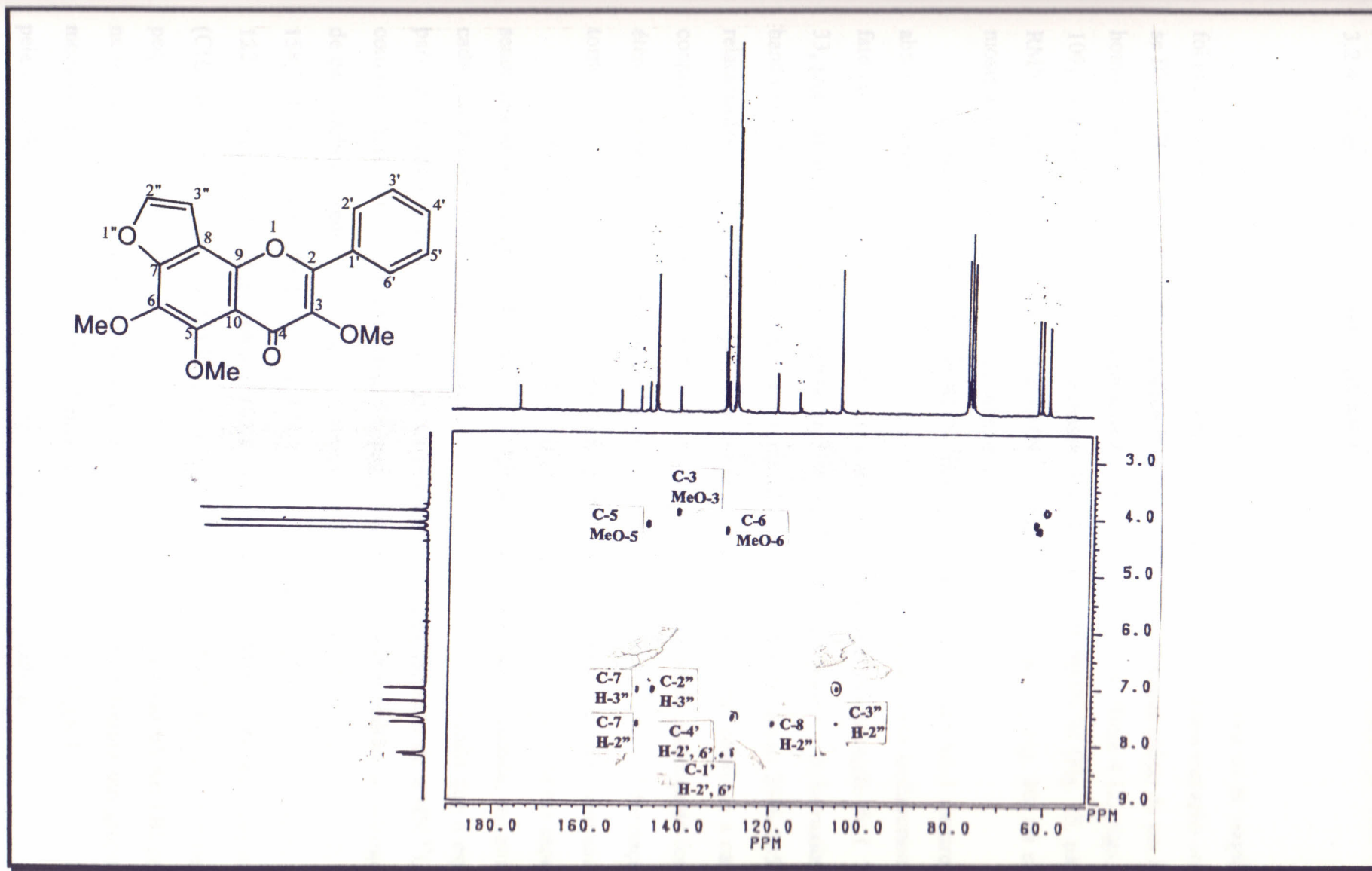


Figura 30 - Espectro bidimensional de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 a longa distância [$^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ - COSY - $^nJ_{\text{CH}}$ ($n=2$ e $n=3$)], $J = 8,5$ Hz, de BVH-3 (273)

3.2.4. Determinação estrutural de BVAE-1

A fração BVAE-A, obtido do extrato acetato de etila da raiz de *B. virgilioides*, foi extraído com hexano e a torta resultante com clorofórmio, desta última extração originou-se BVAE-2C, a qual foi cromatografada fornecendo BVAE-1, material sólido de cor branca, homogêneo em CCD, solúvel em piridina e com pf 246,8-249,8 °C (Item 4.12, págs. 108 e 109). A análise de seus espectros de massa (Fig. 34, pág. 77), RMN ^1H (Fig. 35, pág. 78), RMN ^{13}C -PND (Fig. 36, pág. 79) e RMN ^{13}C -DEPT 135° (Fig. 37, pág. 80) no entanto, mostrou tratar-se de uma mistura de substâncias.

Análise do espectro de RMN ^1H (Fig. 35, pág. 78) de BVAE-1 mostrou uma absorção simples em δ 8,18 característico do próton de C-2 de esqueleto isoflavonoídico¹⁶², fato coerente com as observações feitas em seu espectro de absorção na região do I. V (Fig. 33, pág. 76), o qual apresentou banda em 3300 cm^{-1} associada a presença de hidroxila (ν_{OH}), banda em 3080 cm^{-1} referente a C-H insaturado (ν_{CH}), bandas em torno 2946-2855 cm^{-1} relacionadas a C-H saturado (ν_{CH}), uma banda em torno de 1630 cm^{-1} referente a carbonila conjugada ($\nu_{\text{C=O}}$), bandas em torno de 1300-1200 cm^{-1} indicativas da presença de fenóis ou éteres aromáticos ($\nu_{\text{C-O}}$), além de bandas em torno de 1600-1430 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$) e deformações em torno de 1295-1000 cm^{-1} e 982-670 cm^{-1} ($\delta_{\text{C-H}}$) indicativas da presença de anel aromático.

O espectro de RMN ^{13}C -PND (Fig. 36, pág. 79) mostrou vinte linhas espectrais, sendo que as absorções a δ 130,5 e a δ 113,9 poderiam, pela sua intensidade, ser atribuídas cada uma a dois carbonos, então haveria vinte e dois carbonos, sete a mais que o esperado para um flavonóide básico ($\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$). Comparando-se o seu espectro de RMN ^{13}C -PND com o de RMN ^{13}C -DEPT 135° (Fig. 37, pág. 80) determinou-se o padrão de hidrogenação de cada carbono, sendo então: nove carbonos não hidrogenados (C) (δ 175,3; 163,9; 159,7; 158,2; 152,7; 125,1; 124,3; 117,6 e 114,9), onze metínicos (CH) (δ 152,5; 130,5; 127,9; 122,7; 115,6; 113,9; 110,1; 108,3 e 102,8); um metilênico (CH_2) (δ 101,4) e um metílico (CH_3) (δ 54,9); os sinais a δ 152,7, 124,9, 122,7, 114,9, 110,1, 108,3 e 101,4 pela sua pequena intensidade seriam de um constituinte minoritário (denominado BVAE-1B) presente na mistura que, também seria um isoflavonóide, levando em sua estrutura um grupamento metilenodióxido, observação esta evidenciada pelo sinal em δ 101,4 (OCH_2O), corroborada pela absorção em RMN ^1H (Fig. 35, pág. 78) em δ 5,99 (s). Subtraindo-se estes sinais de pequena intensidade do espectro de RMN ^{13}C de BVAE-1 chegou-se, de posse de todas

informações aqui citadas, inclusive com a presença de uma metoxila confirmada por singlete em δ 3,70 observado no seu espectro de RMN ^1H (Fig. 35, pág. 78), à fórmula molecular $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (Tabela 15) para BVAE-1A, constituinte majoritário, também de natureza flavonóidica, que estaria de acordo com o pico molecular $[\text{M}^+]$ de razão massa/carga $[\text{m/z} = 268]$ visto em seu espectro de massa (Fig. 34, pág. 77), apresentando índice de deficiência de hidrogênio (IDH) igual a onze. Pela discussão até aqui realizada pôde-se portanto propor para BVAE-1A a seguinte estrutura parcial (274a), cuja dedução discutiremos a seguir.

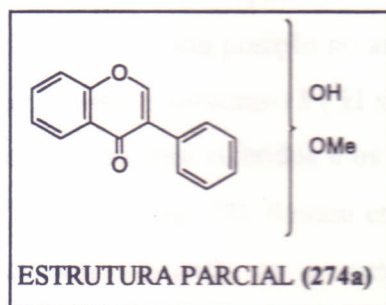


Tabela 15 - Deslocamentos químicos de carbono-13 (δ) para BVAE-1A (274), obtidos dos espectros RMN ^{13}C e DEPT-135 $^\circ$ (50 MHz, PY- d_5).

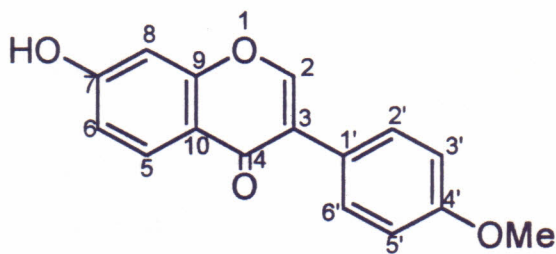
C	CH	CH ₃	TOTAL
175,3	152,5	54,9	
163,9	130,5		
159,7	130,5		
158,2	127,9		
125,1	115,6		
124,3	113,9		
117,6	113,9		
	102,8		
C_7HO_4	C_8H_8	CH_3O	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$

Análise posterior do espectro de RMN ^1H (Fig. 35, pág. 78) indicou, além dos já citados, sinal duplo centrado em δ 8,47 (1H, $J = 9,3$ Hz), duplodoubleto centrado em δ 7,23 (1H, $J = 9,3$ e 1,7 Hz) e doubleto centrado em δ 7,13 (1H, $J = 1,7$ Hz); como não foi visto a presença de hidroxila fenólica quelada, consequentemente a posição 5 estaria livre e aí o próton responsável pelo sinal em δ 8,47 (d, $J = 9,3$ Hz) cujo deslocamento químico foi coerente com sua posição *peri* em relação a carbonila; seu desdobramento indicou estar acoplado com outro localizado em posição *orto*. A absorção em δ 7,23 (dd, $J = 9,3$ e 1,7 Hz) mostrou um próton com acoplamento *orto* ($J = 9,3$ Hz) com H-5 e com acoplamento

meta ($J = 1,7$ Hz) no caso com H-8 (δ 7,13), deixando então a posição a C-7, substituída. Estas observações foram confirmadas por seu espectro bidimensional de correlação homonuclear de hidrogênio ($^1\text{H} \times ^1\text{H}$ - COSY - $^1J_{\text{CH}}$) (Fig. 38, pág. 81) no qual observou-se claramente o acoplamento entre estes três prótons, corroborando com sua posição no anel A. O espectro bidimensional de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 ($^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ - COSY - $^1J_{\text{CH}}$) (Fig. 39, pág. 82) revelou correlação entre os três prótons referidos e os sinais de carbono em δ 127,9; 115,6 e 102,6 respectivamente (Tabela 16, pág. 72). Restou então a posição 7 que seria oxigenada, podendo-se colocar aí uma hidroxila ou a metoxila. Analisando-se ainda o seu espectro de RMN ^1H , observou-se sinais duplos centrados a δ 7,80 ($J = 8,2$ Hz) e a δ 7,09 ($J = 8,2$ Hz) o que nos levou a supor que teríamos um sistema de substituição simétrica AA'BB' no anel B da isoflavona, havendo portanto um substituinte oxigenado na posição 4'. A interação destes dois prótons e os sinais de carbono em δ 130,5 e 113,9 (Tabela 16, pág. 72) foi revelado no espectro bidimensional de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 ($^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ - COSY - $^1J_{\text{CH}}$).

Análise detalhada do seu espectro de massa (Fig. 34, pág. 77), no entanto, permitiu localizar o OH no anel A em C-7 e a metoxila em C-4' no anel B pela presença dos picos a m/z 136 (19,5 %), 132 (44,2 %) e 108 (40,2 %) (Fig. 31, pág. 75).

Comparação dos dados da literatura¹⁵⁶, com os de RMN ^{13}C obtidos para BVAE-1A (Tabela 17, pág. 73), componente majoritário (84,30 %) da mistura, permitiu identifica-la como 3-hidroxi-4'-metoxi-isoflavona, conhecida como formononetina (274) que foi anteriormente isolada de *Cicer arietinum*, *Trifolium spp.* e *Baptisia spp.*¹⁶³.



(274)

Tabela 16 - Deslocamentos químicos de RMN ^{13}C e correlações $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ ($^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ - COSY - $^1J_{\text{CH}}$) para BVAE-1A (274) (PY- d_5), deslocamento químico em δ (ppm) e constante de acoplamento (J) em Hz.

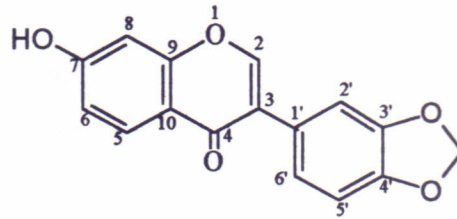
C	$^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ - COSY - $^1J_{\text{CH}}$	
	Deslocamento Químico δ de RMN ^{13}C	Deslocamento Químico δ de RMN ^1H (Multiplicidade e Constante de Acoplamento)
C-3	125,1	—
C-4	175,3	—
C-7	163,9	—
C-9	158,2	—
C-10	117,6	—
C-1'	124,3	—
C-4'	159,6	—
CH		
C-2	152,5	8,18 (s)
C-5	127,9	8,47 (d, J = 9,3 Hz)
C-6	115,6	7,23 (dd, J = 9,3 e 1,7 Hz)
C-8	102,6	7,13 (d, J = 1,7 Hz)
C-2'	130,5	7,80 (d, J=8,2 Hz)
C-3'	113,9	7,09 (d, J=8,2 Hz)
C-5'	113,9	7,09 (d, J=8,2 Hz)
C-6'	130,5	7,80 (d, J=8,2 Hz)
CH₃		
MeO-4'	54,9	3,70 (s)

Tabela 17 - Comparação dos valores de deslocamentos químico de carbono-13 (δ) de BVAE-1A (274) com os da formononetina¹⁵⁶.

Carbono	BVAE-1A (274) (PY-d ₅)	Formononetina ¹⁵⁶ (CDCl ₃ +DMSO-d ₅)
C-2	152,5	152,2
C-3	125,1	124,4
C-4	175,3	175,2
C-5	127,9	127,2
C-6	115,6	115,1
C-7	163,9	162,7
C-8	102,6	102,3
C-9	158,2	157,8
C-10	117,6	117,0
C-1'	124,3	123,9
C-2'	130,5	130,0
C-3'	113,9	113,6
C-4'	159,6	159,2
C-5'	113,9	113,6
C-6'	130,5	130,0
MeO-4'	54,9	55,1

Como BVAE-1 era constituído de uma mistura, voltamos à análise espectral para identificar o constituinte minoritário (BVAE-1B). O espectro de RMN ¹H (Fig. 35, pág. 78) além dos prótons do grupo metilenodioxí (s, δ 5,99) não apresentou sinais significativos, pois estes apresentaram-se poucos intensos nas regiões de δ 8,49-8,18 (H-5 e H-2) e entre δ 7,82-6,97 (H-2', H-6', H-6, H-8 e H-5'), estando ainda sobrepostos pelos sinais atribuídos a BVAE-1A. No espectro de massa (Fig. 34, pág. 77) observou-se pico importante correspondendo ao íon molecular M⁺ 282 (75 %), bem como o fragmento a m/z 146 (67 %) (Fig. 32, pág. 75) que estão de acordo com a fórmula molecular C₁₆H₁₀O₅ e com o fragmento [C₉H₆O₂]⁺ que justificam o posicionamento do grupo metilenodioxí no anel B, nas posições 4' e 5', onde a biossíntese prevê uma função oxigenada. A utilização de modelo de literatura¹⁵⁶ permitiu atribuir os deslocamentos químicos aos seus carbonos (Tabela 18, pág. 74), seus dados de RMN ¹³C são coerentes com a 7-hidroxi-3',4'-metilenodioxí-isoflavona conhecida

como pseudobaptigenina; que concluímos ser BVAE-1B, o constituinte minoritário (15,70 %) de BVAE-1. Pseudobaptigenina (275) ocorre nas espécies *Baptisia*, *Pterocarpus*, *Maackia* e *Dalbergia*¹⁵.



(275)

Tabela 18 - Comparação dos valores de deslocamentos químico de carbono-13 (δ) de BVAE-1B (275) com os da pseudobaptigenina¹⁵⁶.

Carbono	BVAE-1B (275) (PY-d ₅)	Pseudobaptigenina ¹⁵⁶ (DMSO-d ₅)
C-2	152,7 (CH)	153,7 (CH)
C-3	—	123,4 (C)
C-4	175,3 (C)	174,5 (C)
C-5	127,9 (CH)	126,9 (CH)
C-6	114,9 (CH)	114,9 (CH)
C-7	163,9 (C)	161,4 (C)
C-8	102,6 (CH)	103,9 (CH)
C-9	158,2 (C)	156,9 (C)
C-10	117,6 (C)	118,7 (C)
C-1'	—	125,6 (C)
C-2'	110,1 (CH)	109,3 (CH)
C-3'	—	147,0 (C)
C-4'	—	147,0 (C)
C-5'	108,3 (CH)	107,9 (CH)
C-6'	122,7 (CH)	122,2 (CH)
OCH ₂ O	101,4	100,9

As intensidades (reveladas por integração) dos sinais em δ 3,70 correspondente aos prótons de MeO-4' de BVAE-1A (274) e em δ 5,99 relativo aos prótons do grupo metilenodioxí de BVAE-1B (275), foram usados para estimar as relativas percentagens dos constituintes na mistura.

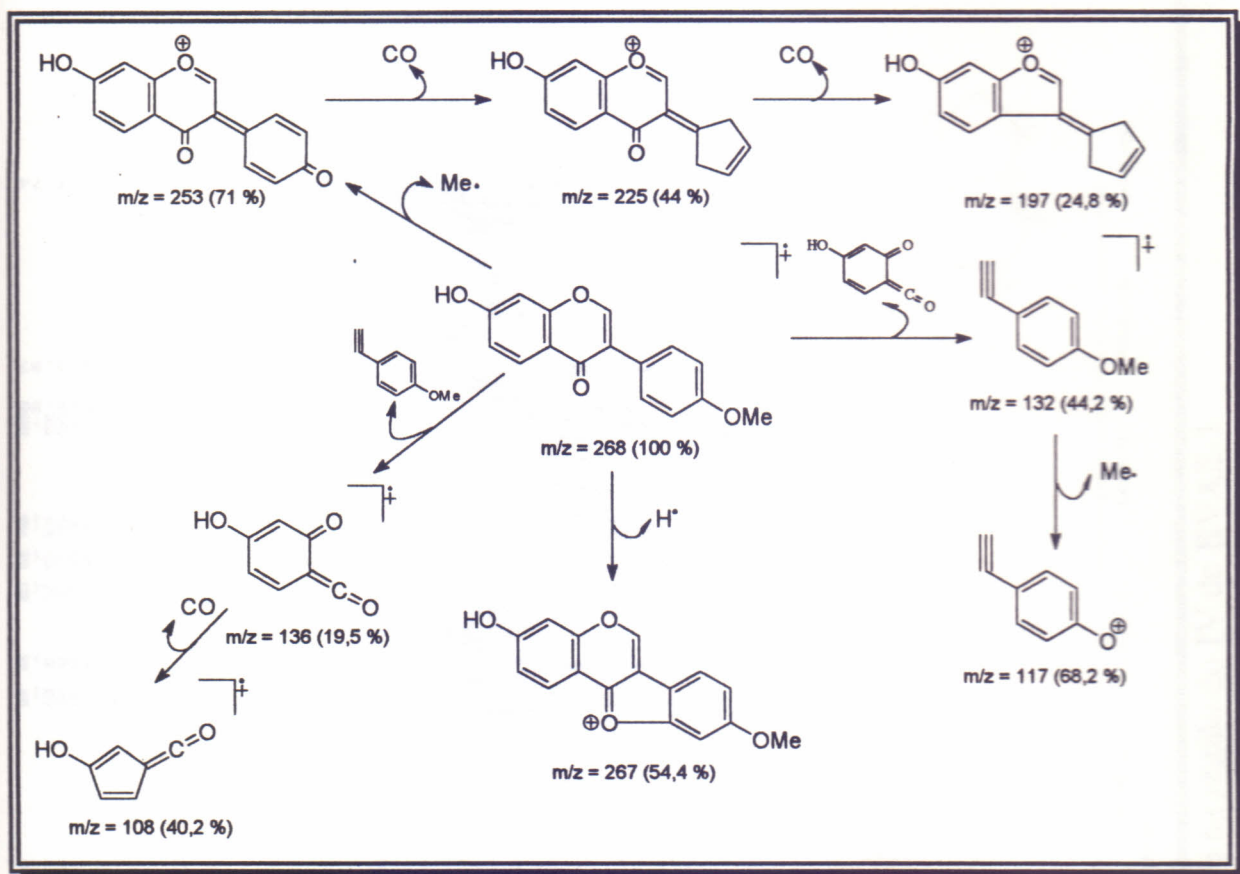


Figura 31 -Principais caminhos de fragmentação de BVAE-1A (274) no espectrômetro de massa.

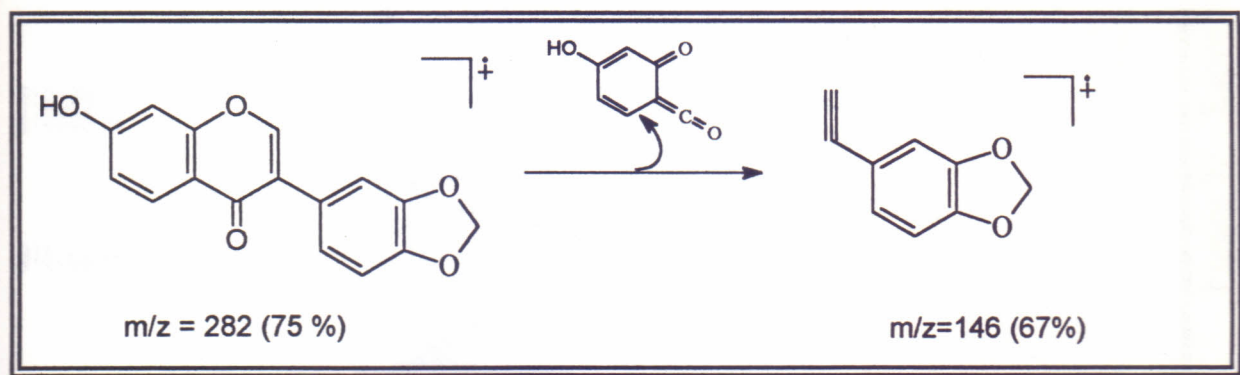


Figura 32 -Principal caminho de fragmentação de BVAE-1B (275) no espectrômetro de massa

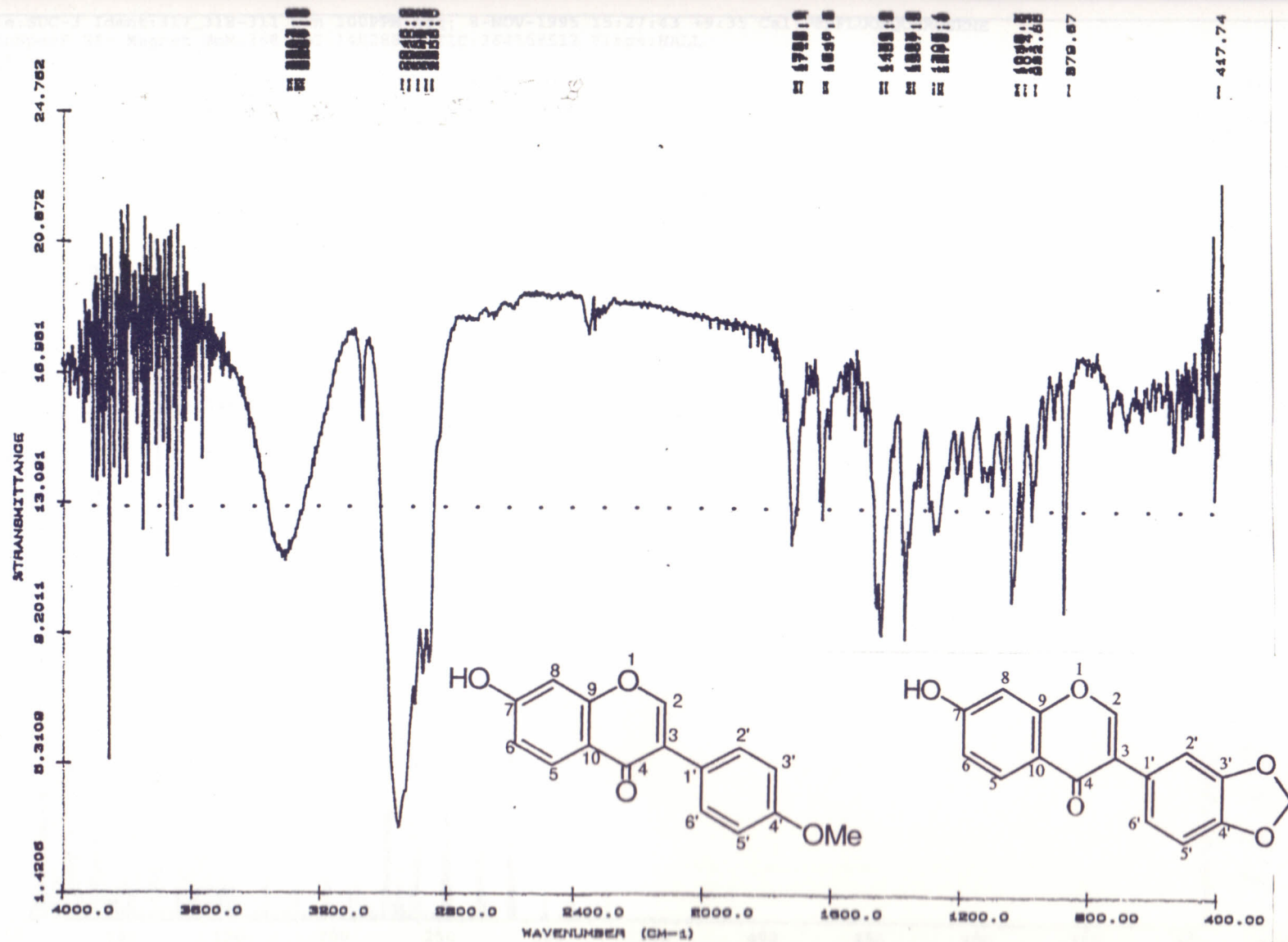


Figura 33 - Espectro de absorção na região do IV de BVAE-1

File:SUC-3 Ident:317_318-311 Win 100PPM Acq: 8-NOV-1995 15:27:43 +9:35 Cal:PERFLUORQUEROSENE
AutoSpecE EI+ Magret BpM:268 BpI:14028800 TIC:364568512 Flags:HALL
File Text:

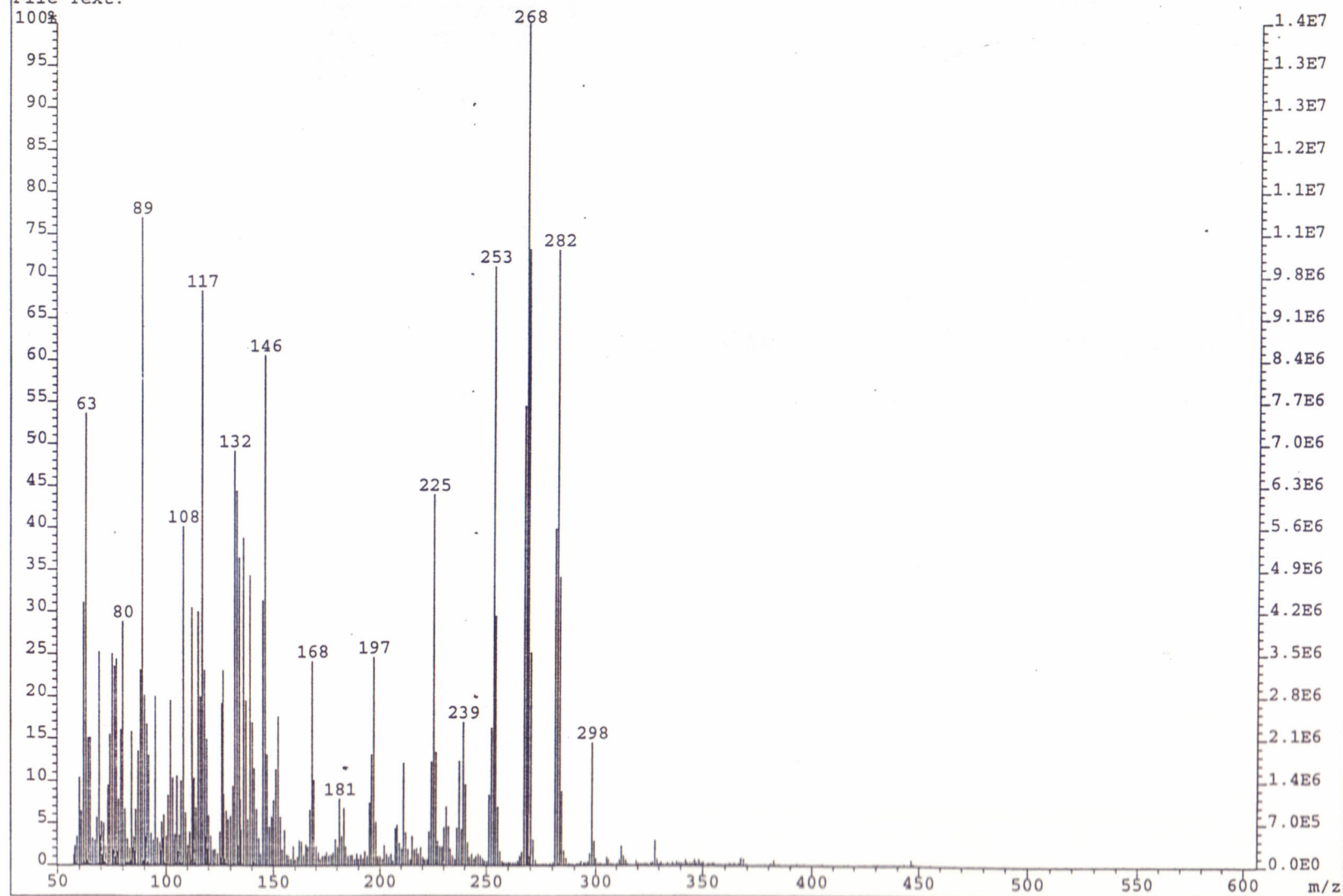


Figura 34 - Espectro de massa (I.E. 70 ev) de BVAE-1

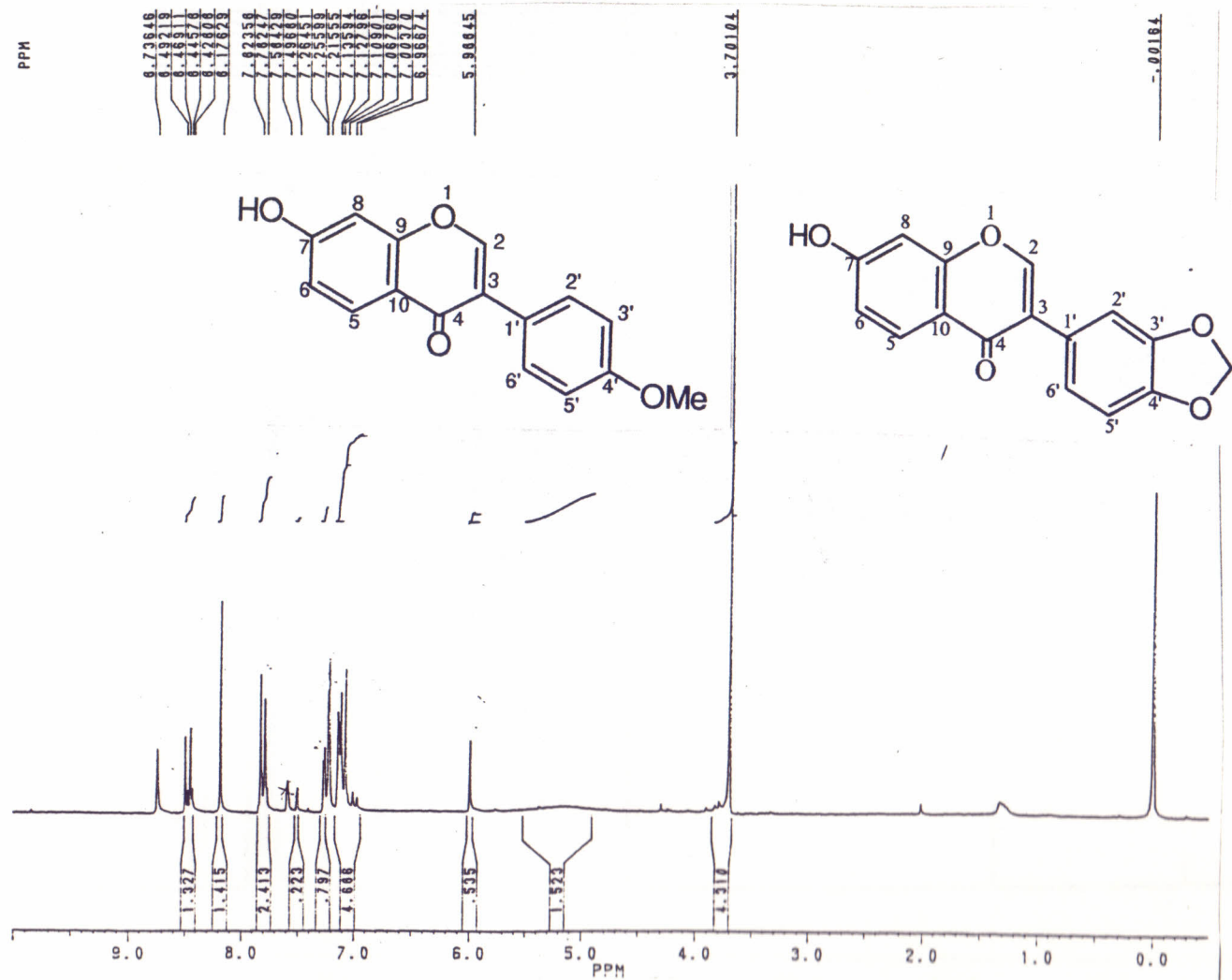


Figura 35 - Espectro de RMN ¹H (200 MHz, PY-d₃) de BVAE-1

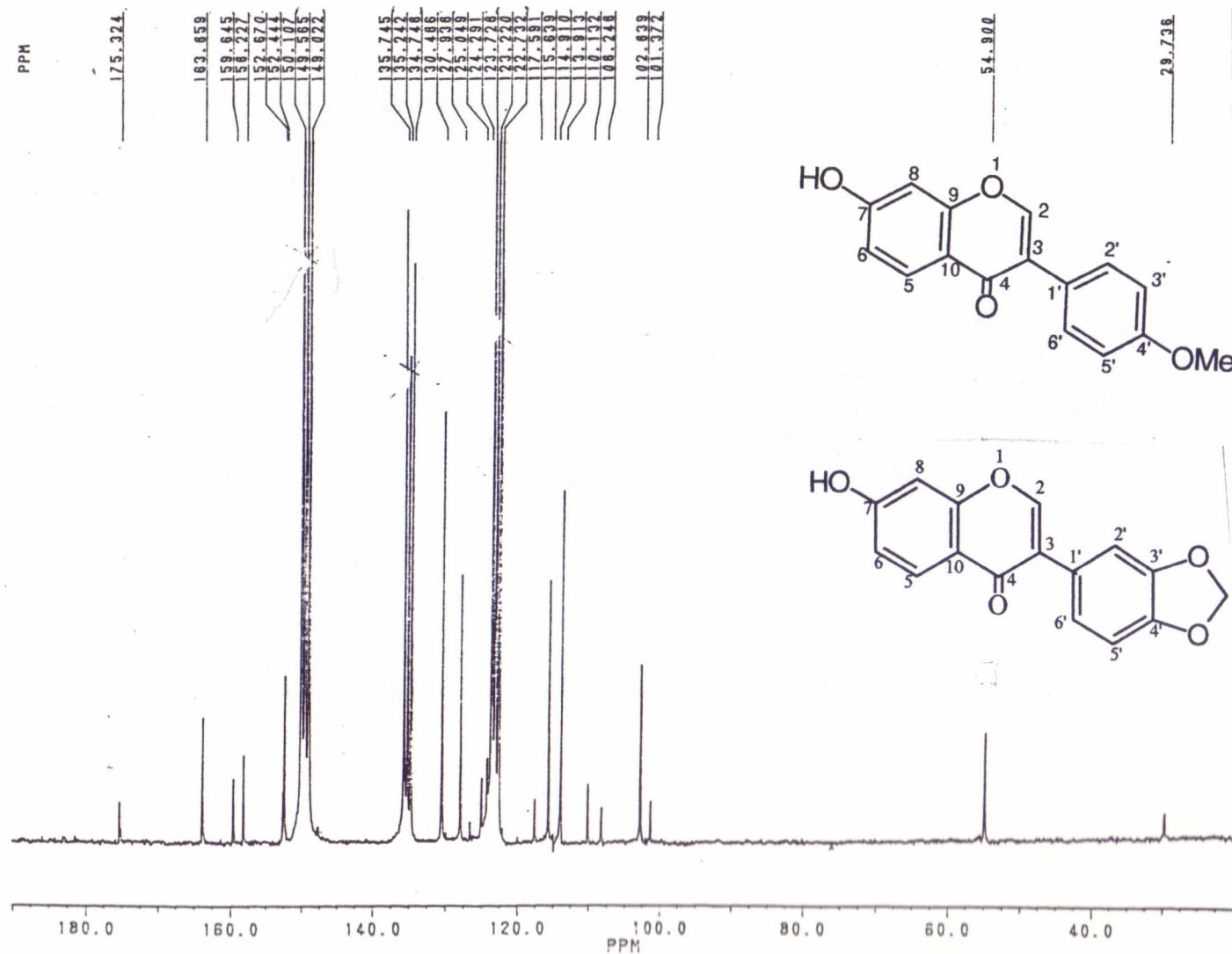


Figura 36 - Espectro de RMN ^{13}C -PND (50 MHz, PY- d_5) de BVAE-1

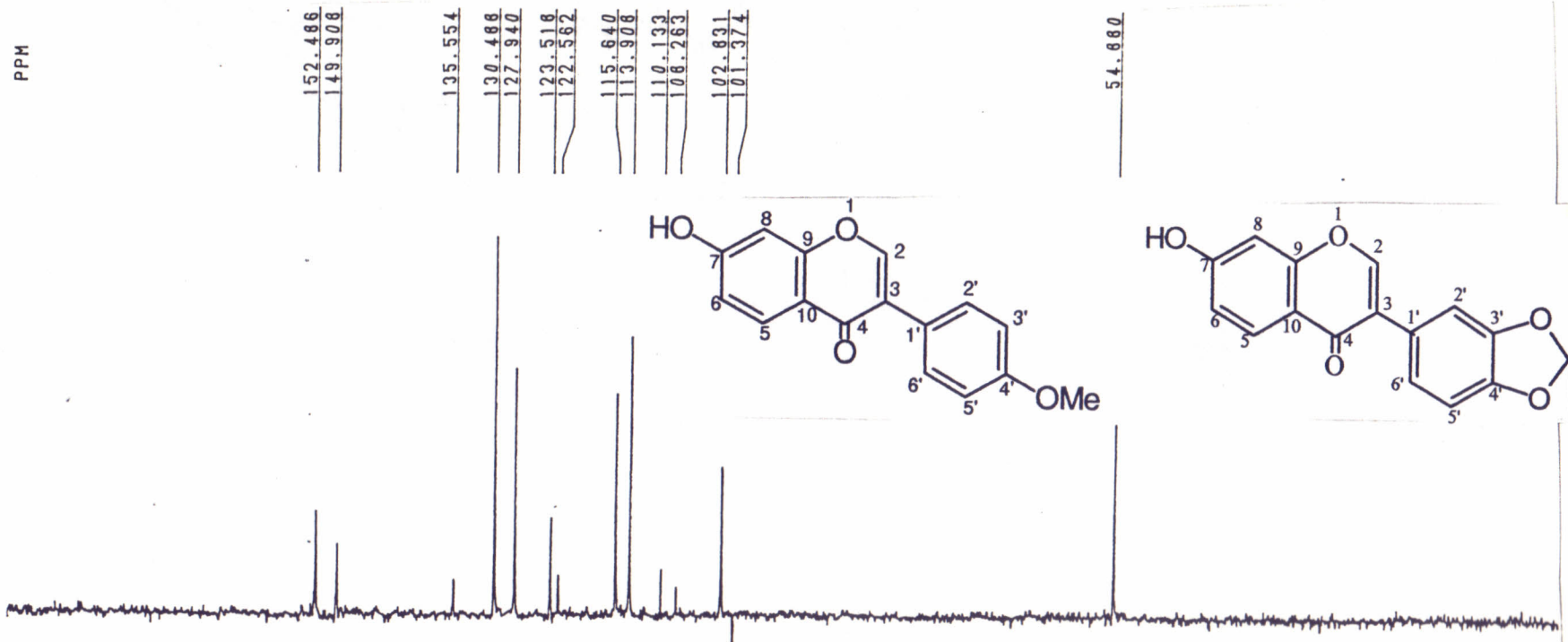


Figura 37 - Espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135° (50MHz, PY- d_5) de BVAE-1

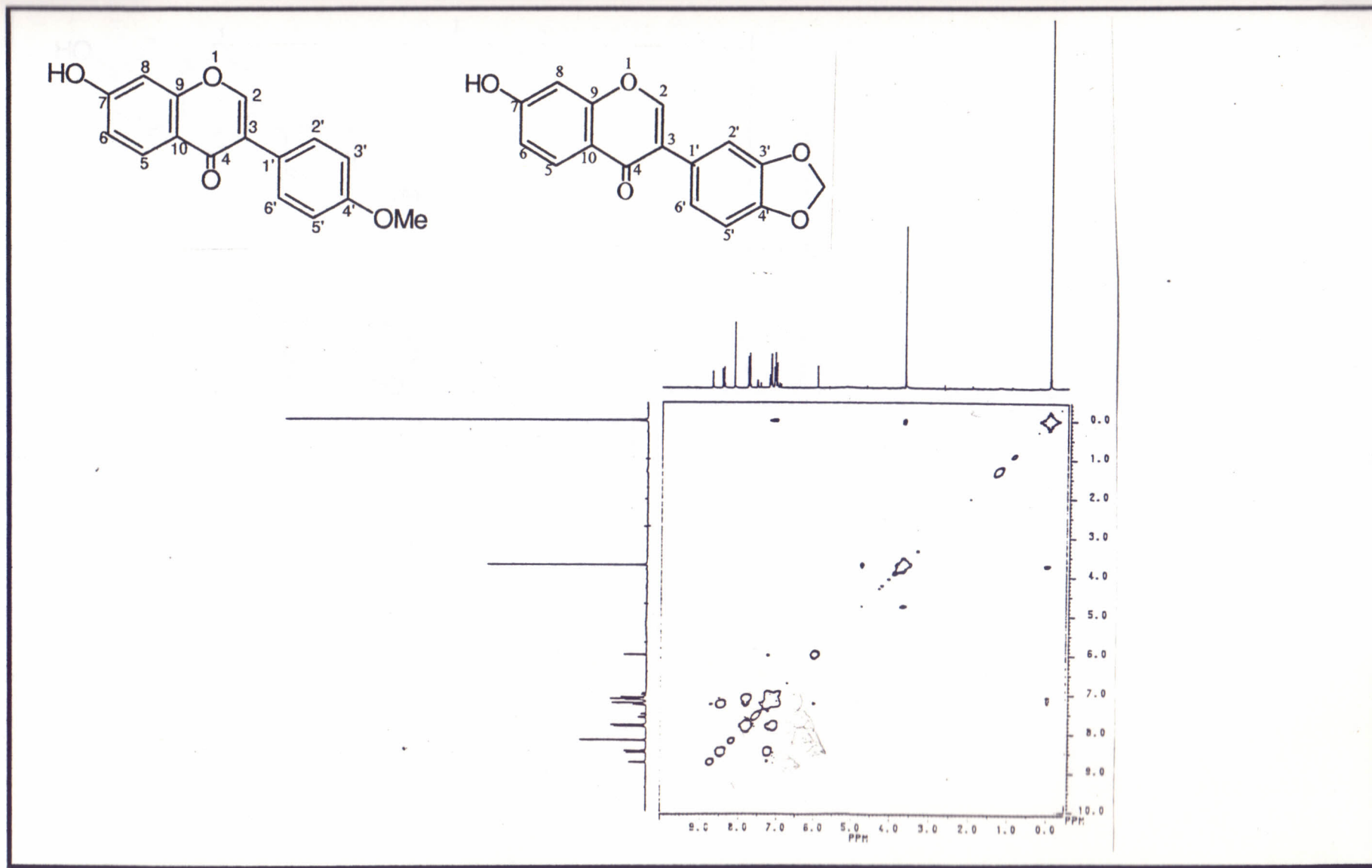


Figura 38 - Espectro bidimensional de correlação homonuclear de hidrogênio e hidrogênio ($^1\text{H} \times ^1\text{H}$ - COSY - $^1J_{\text{CH}}$) de BVAE-1

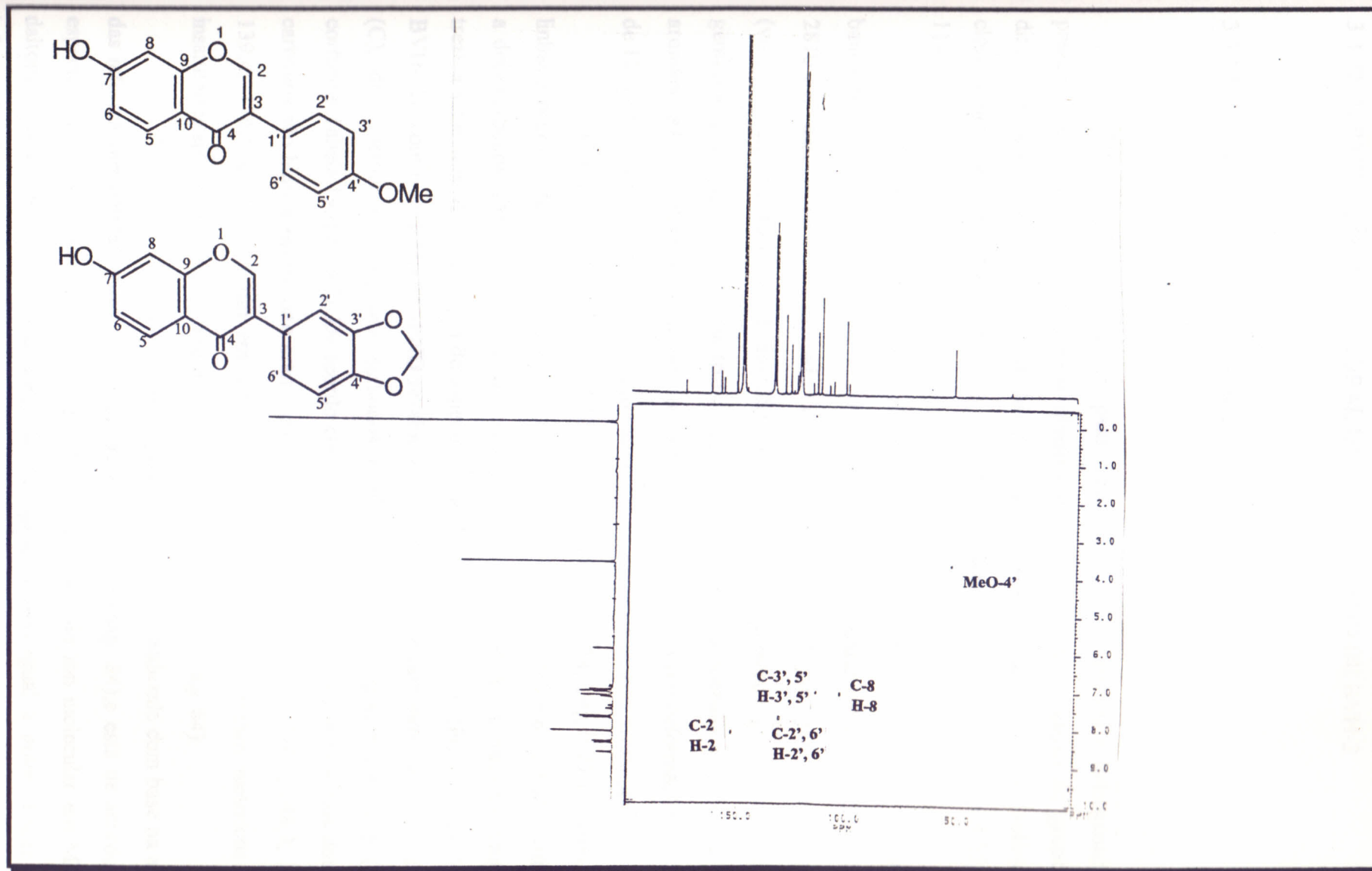


Figura 39 - Espectro bidimensional de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 ($^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ - COSY - $^1J_{\text{CH}}$) de BVAE-1

3.3. DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL DE UM DERIVADO DE BVH-2

3.3.1 Determinação estrutural de BVH-2H₂.

BVH-2 (Itens 4.7 e 4.8, págs. 102 e 103) foi submetido a hidrogenação na presença de óxido de platina com o objetivo de reduzir a dupla ligação do grupo 2,2-dimetilcromeno. Obteve-se a partir desta reação um sólido branco, amorfo, solúvel em clorofórmio e com pf 165,4-170 °C o qual foi denominada de BVH-2H₂ (Item 4.15, pág. 114).

O espectro de absorção na região do I.V (Fig. 41, pág. 89) revelou a presença de banda em 3080 cm⁻¹ relacionadas a C-H insaturado (ν_{CH}), bandas em 2973, 2932, 2852 e 2810 cm⁻¹ associadas a C-H saturado (ν_{CH}), uma banda em 1627 cm⁻¹ referente a carbonila ($\nu_{C=O}$), bandas em torno de 1385-1383 cm⁻¹ indicando a presença grupamento dimetila geminado ($\nu_{H_3C-C-CH_3}$), bandas em torno de 1310-1216 cm⁻¹ relacionadas a fenóis ou éteres aromáticos (ν_{C-O}), além de bandas em torno de 1597-1432 cm⁻¹ (ν_{ϕ}) e deformações em torno de 1271-1027 cm⁻¹ e 900-764 cm⁻¹ ($\delta_{\phi-H}$) indicativas da presença de anel aromático.

O espectro de RMN ¹³C-PND de BVH-2H₂ (Fig. 44, pág. 92) mostrou vinte linhas espectrais, das quais cada uma das absorções em δ 30,3, δ 26,0 e δ 26,5 são atribuídas a dois carbonos. Dos vinte e dois carbonos, nove são referentes a carbonos insaturados e treze a saturados. A comparação do espectro de RMN ¹³C-DEPT 135° (Fig. 45, pág. 93) de BVH-2H₂ com o de RMN ¹³C-PND revelou a presença de nove carbonos não hidrogenados (C), dois metínicos (CH), sete carbonos metilênicos (CH₂) e quatro metílicos (CH₃), conforme Tabela 19 (pág. 84). De acordo com os valores tabelados concluiu-se que dos nove carbonos não hidrogenados, oito eram insaturados sp² (δ 173,7; 164,2; 149,1; 148,3; 147,1; 139,4; 116,4 e 109,7) e um era saturado (δ 76,1); os dois carbonos metínicos eram insaturados sp² (δ 101,8 e δ 37,5) e os demais saturados (Tab. 19, pág. 84).

A fórmula molecular C₂₂H₂₈O₅, para BVH-2H₂, foi deduzida com base na análise das informações obtidas acima, como mostra a Tabela 19 (pág. 84), e está de acordo com espectro de massa (Fig. 42, pág. 90) que forneceu o pico do ion molecular em M⁺ 372 daltons, apresentando índice deficiência de hidrogênio (IDH) igual a nove. Todas estas informações indicaram que BVH-2H₂ tinha oito hidrogênios a mais que a substância de

partida, podendo-se afirmar, então, que a redução não ocorreu somente no grupo 2,2-dimetilcromeno.

Tabela 19 - Deslocamentos químicos de carbono-13 (δ) para BVH-2H₂ (276), obtidos dos espectros RMN ¹³C e DEPT-135 °(50 MHz, CDCl₃).

C	CH	CH ₂	CH ₃	TOTAL
173,7	101,8	31,4	60,9	
164,2	37,5	30,3	56,2	
149,1		30,3	26,5	
148,3		26,0	26,5	
147,1		26,0		
139,4		25,8		
116,4		17,0		
109,7				
76,1				
C ₉ O ₃	C ₂ H ₂	C ₇ H ₁₄	C ₄ H ₁₂ O ₂	C ₂₂ H ₂₈ O ₅

BVH-2H₂ mostrou, também em seu espectro de massa (Fig. 42, pág. 90), importante fragmento a m/z 83 (83 %) (Fig. 40, pág. 88) que juntamente com a análise de seus espectros de RMN ¹³C-PND e DEPT-135° (Figs. 44 e 45, págs. 92 e 93) permitiram atribuir as absorções a δ 31,4; 30,3; 30,3; 26,0; 25,8 e 17,0 a carbonos metilênicos e sugerir a presença de um grupamento ciclohexila no composto, o que nos levou a concluir que o anel B de BVH-2 (272) foi totalmente hidrogenado. Este fato foi assegurado pelo espectro de RMN ¹H (Fig. 43, pág. 91) onde observou-se a ausência das absorções a δ 8,04-8,08 (2H, m) e a δ 7,48-7,51 (3H, m) (Fig. 18, pág. 49) referentes aos prótons aromáticos do anel B de BVH-2 (Tabela 20, pág. 85), e a presença de sinais em δ 3,12 (1H-1', m) e uma série de sinais sobrepostos entre δ 1,22-1,82, correspondentes aos prótons metilênicos do grupamento ciclohexila. Também pela comparação dos espectros de RMN ¹H de BVH-2 (272) (Fig. 18, pág. 49) com o de BVH-2H₂ (Fig. 43, pág. 91) pôde-se verificar que neste último estão ausentes as absorções em δ 6,87 (2H-4'', d, J = 9,9 Hz) e δ 5,72 (2H-3'', d, J = 9,9 Hz) (Tabela 20, pág. 85) o que está de acordo com a redução do grupo 2,2-dimetilcromeno. Esta dedução foi corroborada pelo aparecimento sinais correspondentes a

quatro prótons metilênicos, em δ 2,89 (2H-4'', t, J = 6,8 Hz) e a δ 1,87 (2H-3'', t, J = 6,8 Hz), e a dois grupos metila a δ 1,42 (3H-5'', 3H-6'', s) (Fig. 43, pág. 91) característicos¹⁶⁴ de anel 2,2-dimetilcromano, confirmando sua formação. Ainda no espectro de RMN ^1H de BVH-2H₂ observa-se sinais a δ 7,39 (1H, s), δ 3,91 (3H, s) e a δ 3,86 (3H, s) que foram atribuídos ao próton H-5 e aos prótons de MeO-6 e MeO-3, respectivamente.

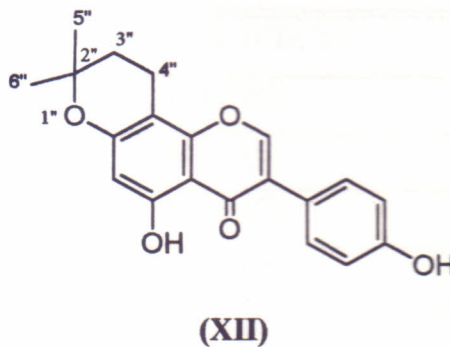
Tabela 20 - Comparação dos deslocamentos químicos de RMN ^1H de BVH-2 (272) com os de BVH-2H₂ (276) (CDCl₃), deslocamento químico em δ (ppm) e constante de acoplamento (J) em Hz.

Carbono	BVH-2 (272)	BVH-2H ₂ (276)
5	7,48 (1H, s)	7,39 (1H, s)
1'	—	3,12 (1H, m)
2' 6'	8,08-8,03 (2H, m)	1,22-1,82 δ (m, 10H)
3' 5'	7,50-7,48 (2H, m)	
4'	7,50-7,48 (1H, m)	
3''	5,72 (1H, d, J = 9,9 Hz)	1,87 (2H, t, J = 6,8 Hz)
4''	6,85 (1H, d, J = 9,9 Hz)	2,89 (2H, t, J = 6,8 Hz)
5'' 6''	1,54 (6H, s)	1,42 (6H, s)
MeO-3	3,86 (3H, s)	3,86 (3H, s)
MeO-6	3,95 (3H, s)	3,91 (3H, s)

A análise posterior dos espectros de RMN ^{13}C -PND e DEPT-135° de BVH-2H₂ (Figs. 44 e 45, págs. 92 e 93) corroborou com as observações feitas através dos deslocamentos químicos de carbono de dois grupos metila em δ 26,5 (C-6'' e C-5''), de um carbono quaternário em δ 76,1 (C-2''), de dois carbonos metilênicos em δ 31,4 (C-3'') e δ 17,0 (C-4''). Estas como as demais atribuições para as absorções de RMN ^{13}C de BVH-2H₂ foram estabelecidas com base na teoria do deslocamento químico, e na comparação com dados de RMN ^{13}C de BVH-2 (272) (Tabela 22, pág. 87) e dados da literatura¹⁵⁶ (Tabela 21, pág. 86).

Tabela 21 - Comparação dos valores de deslocamentos químico de carbono-13 (δ) de BVH-2H₂ (276) com os da substância modelo (XII)¹⁵⁶ para o anel 2,2-dimetilcromano.

Carbono	BVH-2H ₂ (276) (CDCl ₃)	(XII) (CDCl ₃ +DMSO-d ₆)
C-2''	76,1	75,7
C-3''	31,4	31,7
C-4''	17,0	17,7
C-5''	26,5	27,3
C-6''	26,5	27,3



Todos estas observações permitiram caracterizar de BVH-2H₂ como sendo a 2-ciclohexil-3,6-dimetoxi-6'',6''-dimetilcromano-(7,8,2'',3'')-cromona (276), substância inédita na literatura.

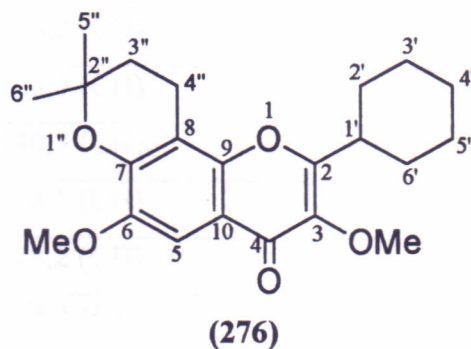


Tabela 22 - Comparação dos valores de deslocamentos químico de carbono-13 (δ) de BVH-2 (272) com os de BVH-2H₂ (276).

CARBONO	BVH-2 (CDCl ₃)	BVH-2H ₂ (CDCl ₃)
C-2	154,4 (C)	164,2 (C)
C-3	141,0 (C)	147,1 (C)
C-4	174,2 (C)	173,7 (C)
C-5	104,3 (CH)	101,8 (CH)
C-6	146,9 (C)	139,4 (C)
C-7	146,4 (C)	149,1 (C)
C-8	110,1 (C)	109,7 (C)
C-9	147,2 (C)	148,3 (C)
C-10	117,3 (C)	116,4 (C)
C-1'	131,2 (C)	37,5 (CH)
C-2'	128,2 (CH)	30,3 (CH ₂)
C-3'	128,5 (CH)	26,0 (CH ₂)
C-4'	130,3 (CH)	25,8 (CH ₂)
C-5'	128,5 (CH)	26,0 (CH ₂)
C-6'	128,2 (CH)	30,3 (CH ₂)
C-2''	78,1 (C)	76,1 (C)
C-3''	130,3 (CH)	31,4 (CH ₂)
C-4''	115,3 (CH)	17,0 (CH ₂)
C-5''	27,9 (CH ₃)	26,5 (CH ₃)
C-6''	27,9 (CH ₃)	26,5 (CH ₃)
MeO-3	60,0 (CH ₃)	60,9 (CH ₃)
MeO-6	56,2 (CH ₃)	56,2 (CH ₃)

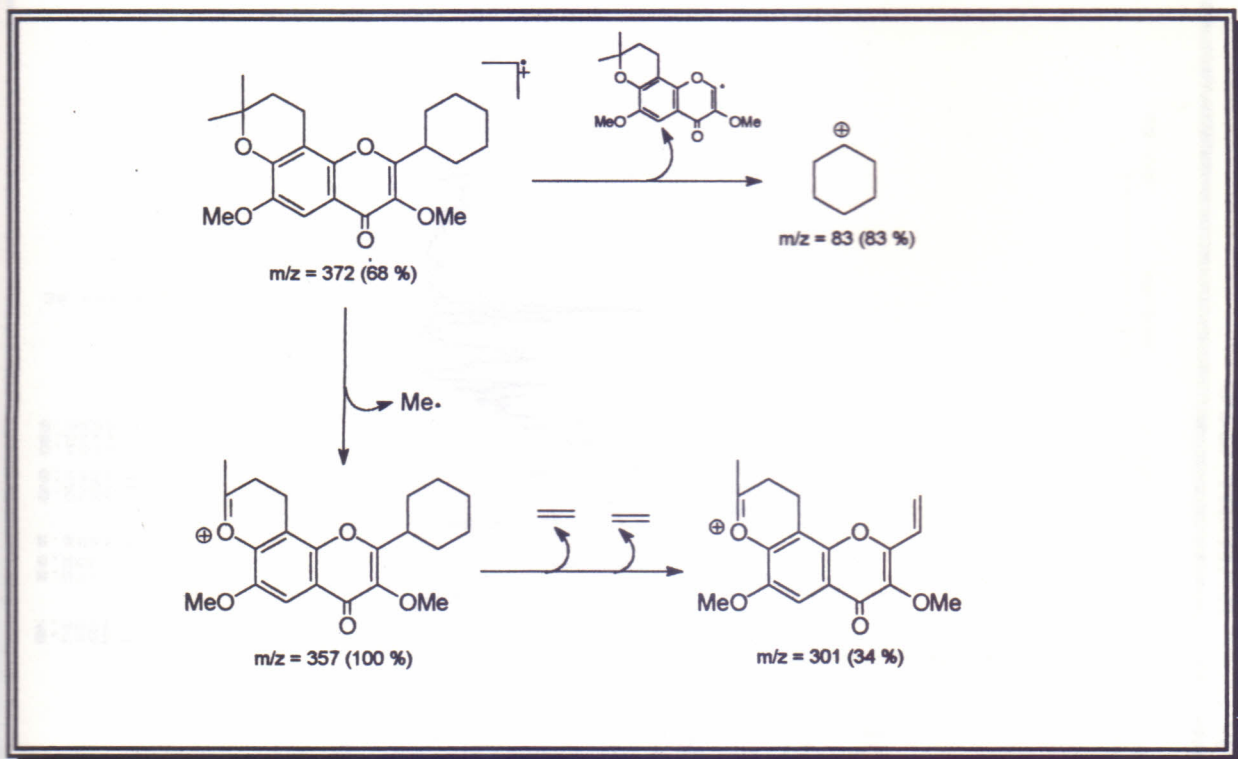


Figura 40 -Principais caminhos de fragmentação de BVH-2H₂ (276) no espectrômetro de massa.

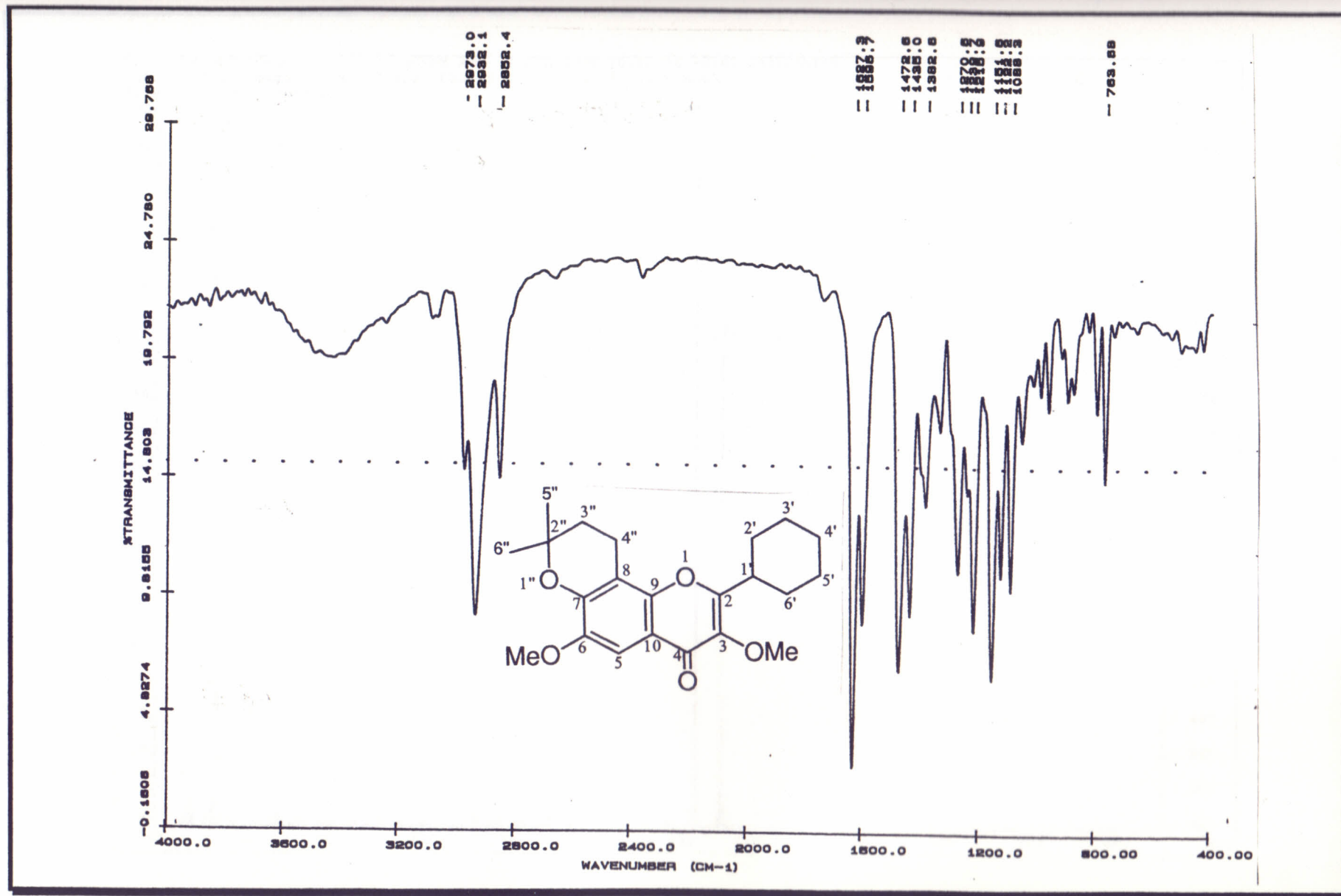


Figura 41 - Espectro de absorção na região do IV de BVH-2H₂ (276)

File:DEFAULT Ident:17_30 Win 100PPM Acq: 9-JUL-1996 10:42:18 +0:42 Cal:CALPPK
AutoSpecE EI+ Magnet BpM:357 BpI:3602835 TIC:28824276 Flags:HALL
File Text:SUC- 1HAsolido

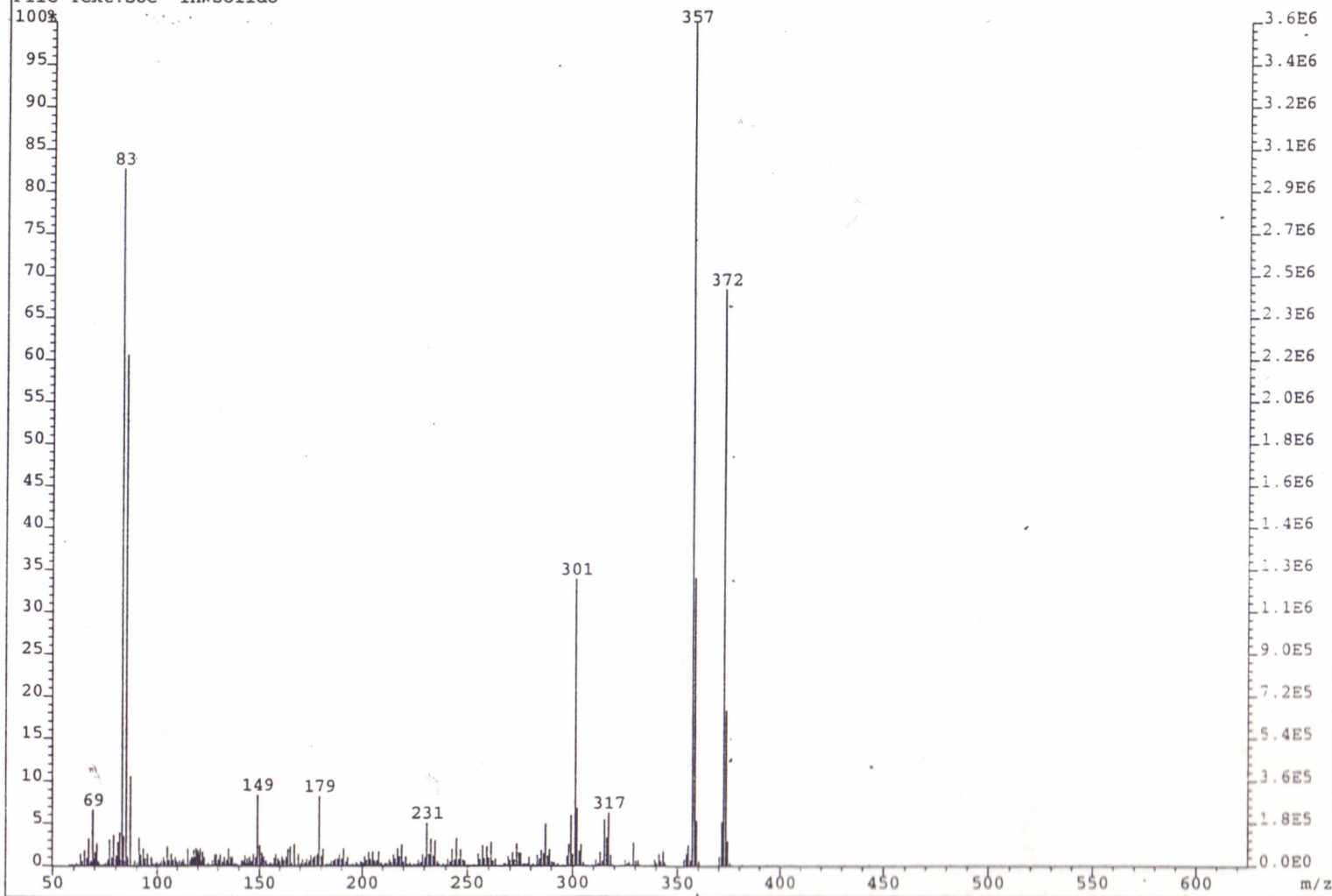


Figura 42 - Espectro de massa (I.E. 70 ev) de BVH-2H₂ (276)

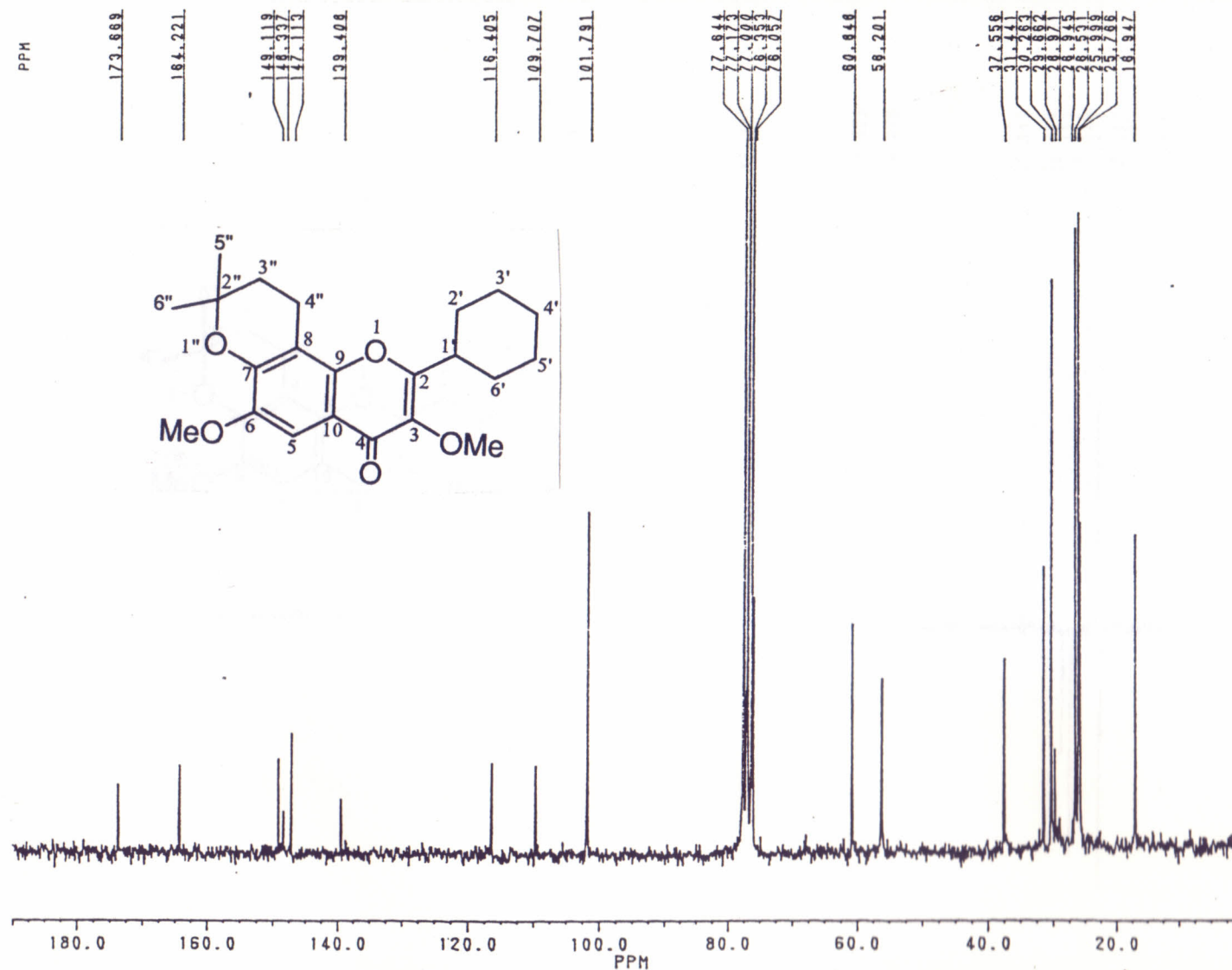


Figura 44 - Espectro de RMN ¹³C -PND (50 MHz, CDCl₃) de BVH-2H₂ (276)

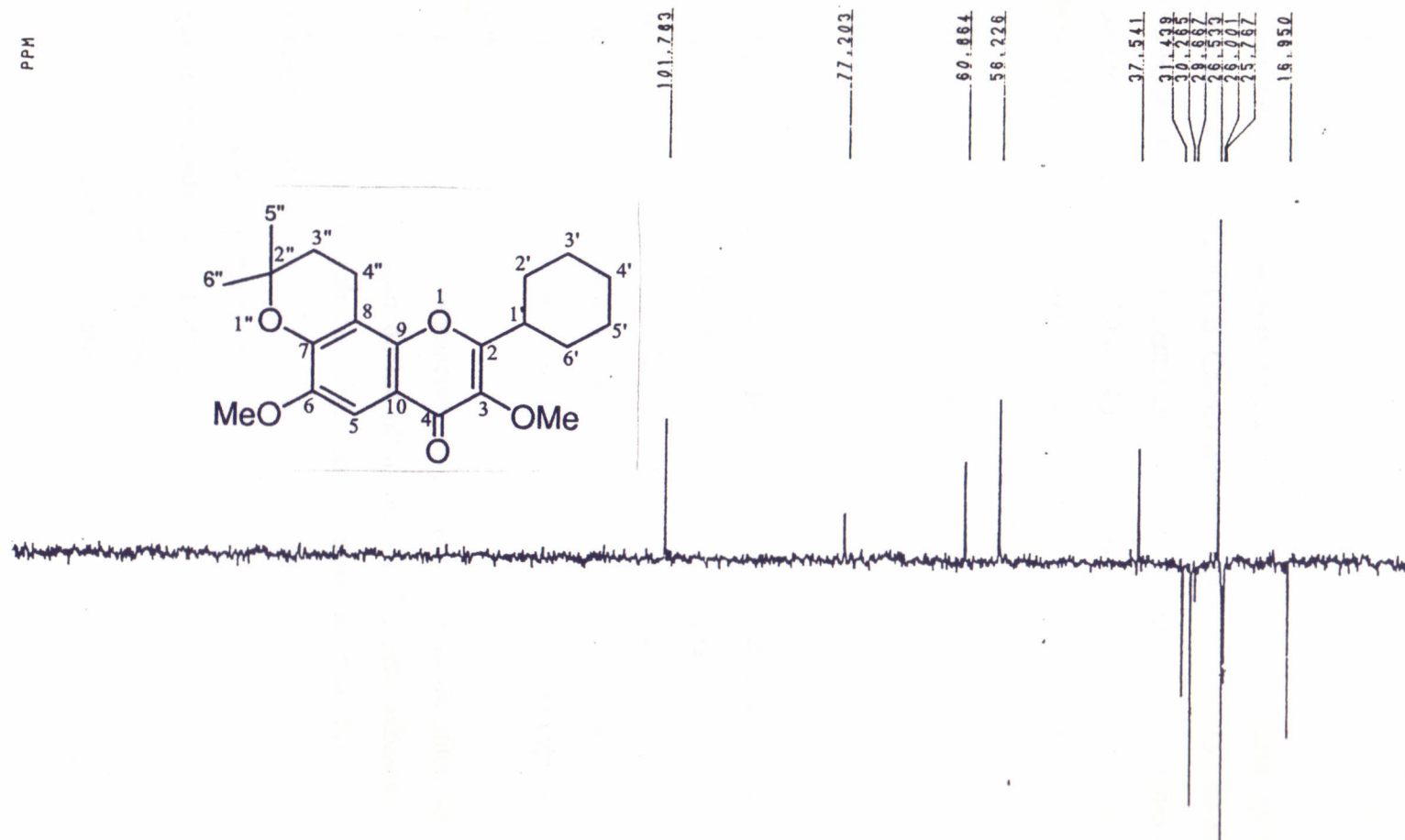


Figura 45 - Espectro de RMN ¹³C-DEPT 135° (50MHz, CDCl₃) de BVH-2H₂ (276)

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAL VEGETAL

As raízes de *Bowdichia Virgilioides* H.B.K., selecionadas para o estudo fitoquímico, foram coletadas por F. S. Calvalcante na Chapada do Araripe, no município do Crato-Ce. O material botânico foi identificado pelos professores A. Fernandes e E. Nunes do Departamento de Biologia da Universidade Federal do Ceará. A exsicata encontra-se depositada no Herbário Prisco Bezerra do mesmo Departamento sob o número 23659.

4.2 METODOS DE ANÁLISE

4.2.1. Métodos Cromatográficos

Na cromatografia de adsorção em coluna foi utilizada sílica-gel ($\phi=0,05-0,20\text{mm}$) cod. 45337 da CARLO ERBA e em camada delgada (CCD), sílica gel G cod. 1094 (Vetec). O comprimento e o diâmetro das colunas variaram de acordo com as alíquotas das amostras e as quantidades de sílica a serem utilizadas. Para cromatografia em placa preparativa utilizou-se placas de sílica gel 60 ($\phi=2-25\mu\text{m}$), com espessura de $250\mu\text{m}$, da Sigma Chemical Company.

Para revelação das substâncias em placas analíticas de sílica foi realizada a exposição das mesmas à radiação de luz ultravioleta (UV) pela utilização de lâmpada, modelo UVSL-25 da Mineral Light com dois comprimentos de onda (254nm e 366nm) e/ou pela pulverização com solução de vanilina 5% em etanol/ácido perclórico 70% e aquecimento em estufa por aproximadamente 5 minutos; também foi utilizado como revelador câmara saturada com vapores de iodo.

Como fase móvel foram usados os seguintes solventes: Hexano, Clorofórmio, Acetato de Etila e Metanol, isoladamente ou em misturas binárias de modo a obter-se polaridade adequada.

4.2.2. Métodos Espectrométricos

Os diversos espectros foram obtidos nos aparelhos do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.

Os espectros de ressonância magnética nuclear protônica (RMN ^1H) e ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN ^{13}C) unidimensionais e bidimensionais foram obtidos em espectrômetro Bruker modelo AC-200, operando na frequência do próton a 200 MHz e na do carbono a 50 MHz. Utilizou-se como solventes clorofórmio deuterado (CDCl_3) e piridina deuterada ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$).

Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em partes por milhão (ppm) e foram referenciados para RMN ^1H pelos picos dos hidrogênios pertencentes as fração não deuterada dos seguintes solventes: clorofórmio (δ 7,24) e piridina (δ 7,21; 7,58 e 8,74) e para RMN ^{13}C pelos picos do carbono-13 dos seguintes solventes: clorofórmio (δ 77,0) e piridina (δ 123,2; 135,5 e 149,6).

As multiplicidades das bandas em RMN ^1H foi indicada segundo a convenção: s (singleto); d (dublete); t (triplete); q (quarteto) e m (multiplete).

O padrão de hidrogenação dos carbonos em RMN ^{13}C foi determinado através da utilização da técnica "Distortionless Enhancement by Polarization Transfer" (DEPT), com o ângulo de nutação de 135° (CH e CH_3 com amplitudes em oposição aos CH_2) e foram descritos segundo a convenção: C (carbono não hydrogenado); CH (carbono metínico); CH_2 (carbono metilênico) e CH_3 (carbono metílico).

Os espectros de massa dos componentes do óleo essencial foram obtidos em espectrômetro de massa Hewlett-Packard, modelo HP-5971A, acoplado à cromatógrafo de gás-líquido, modelo HP-5890A série II (CGL/EM), provido de coluna capilar de metil-fenil silicone com 25,0 m de comprimento, 0,20 mm de diâmetro interno e 0,30 mm de diâmetro externo, utilizando um gradiente de aumento de temperatura de $4,0^\circ\text{C}/\text{min}$ de 50 a 180°C e $20^\circ\text{C}/\text{min}$ de 180 a 280°C , sendo a temperatura de injetor de 250°C . Para substâncias sólidas utilizou-se espectrômetro de massa VG AutoSpec da Fisions Instruments, modelo M, operando em impacto eletrônico de 70 eV.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em espectrometro PERKIN-ELMER, modelo 720, utilizando-se pastilhas de KBr, visto que as substâncias são sólidas.

4.2.3. Pontos de Fusão

Os pontos de fusão foram determinados em aparelho de microdeterminação Mettler provido de placa aquecedora modelo FP-52 e unidade de controle FP-5 do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará

4.3. OBTENÇÃO DOS EXTRATOS (Fluxograma 1, pág. 97)

1,9 Kg de raízes de Sucupira, foram moídas e extraídas à temperatura ambiente, com hexano e acetato de etila. A torta resultante destas extrações foi submetida a extração exaustiva com metanol à quente em sistema de Soxhlet.

Os extratos foram concentrados com auxílio de rotaevaporador e depois de evaporado o solvente, apresentaram os seguintes pesos: 20,3 g do extrato hexânico, (recebeu a denominação de BVH); 25,9 g do extrato acetato de etila (recebeu o nome de BVAE) e 153,4g do extrato metanólico (denominou-se de BVM).

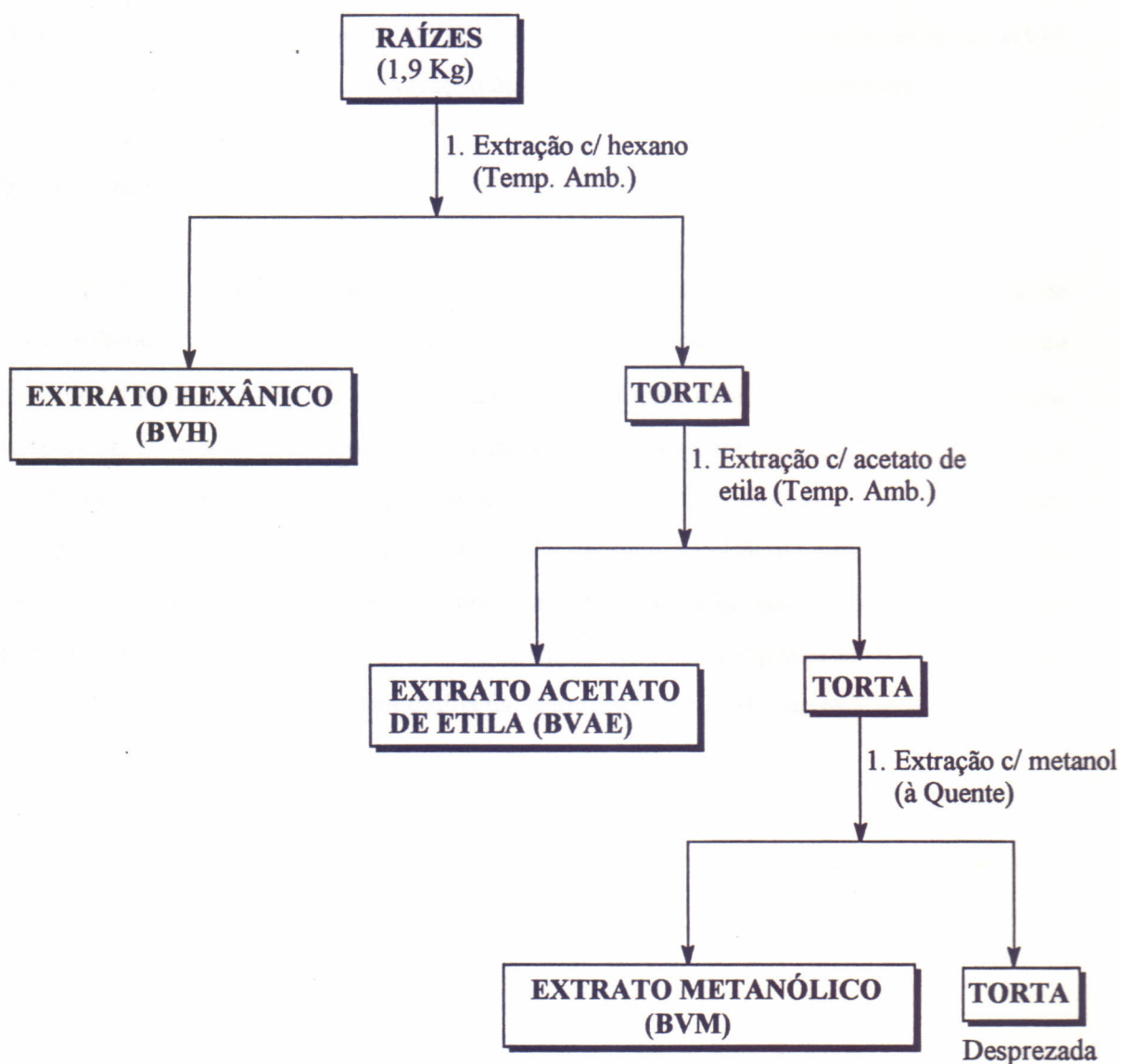
4.4. FRACIONAMENTO CROMATOGRÁFICO DE BVH (Fluxograma 1, pág. 97)

O tratamento constituiu-se na análise preliminar de 20,3 g de BVH pelo processo de desadsorção escalonada (coluna filtrante), utilizando-se 137,8 g de sílica gel em um funil de separação de 2000 mL, procedendo-se eluições sucessivas com hexano, clorofórmio, acetato de etila e metanol, coletando as frações de 100 mL. Após as concentrações dos eluatos em rotaevaporador, chegou-se aos resultados expressos na Tabela 23.

Tabela 23 - Dados referentes a análise cromatográfica de BVH obtido das raízes de Sucupira (*Bowdichia virgilioides* H.B.K.).

ELUENTE	FRAÇÃO	PESO (g)
Hexano	BVHH	1,0
Clorofórmio	BVHC	14,0
Acetato de etila	BVHAE	5,5
Metanol	BVHM	0,5

Fluxograma 1- Obtenção dos extratos hexânico (BVH), acetato de etila (BVAE) e metanólico (BVM) de *B. virgilioides*



4.5. ESTUDO DOS CONSTITUINTES VOLÁTEIS DE BVH (Fluxograma 2, pág. 99)

O estudo dos componentes voláteis das raízes de *Bowdichia virgilioides* H.B.K. foi realizado com a fração BVHC, obtido após processo cromatográfico de BVH, descrito no Item 4.4 (pág. 96). Esta fração apresentou aroma forte e agradável.

4.5.1 Obtenção do Óleo Essencial

8,0 g de BVHC foram colocados em um balão 125 ml juntamente com 50 ml de água destilada, em um sistema de doseamento de óleos essenciais e submetido ao arraste com vapor d'água, em seguida, repetiu-se o processo mais uma vez. A mistura água /óleo foi separada, em um funil de separação, através de partição com diclorometano (CH_2Cl_2), a fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4), filtrada e concentrada por destilação do solvente. O óleo obtido, 0,6 ml, foi denominado BVHC-OE, cuja a análise de seus constituintes foi realizada utilizando-se cromatografia gás-líquido acoplado ao espectrometro de massa (CGL/EM) e a identificação foi feita por pesquisa em espectroteca, comparação visual de seus EM com dados da literatura e por seus índices Kovats.

Fluxograma 2 - Obtenção do óleo essencial (BVHC-OE) da raiz de *B. virgilioides*



4.6. FRACIONAMENTO CROMATOGRÁFICO DE FRAÇÃO BVHC: OBTENÇÃO DE BVH-1 (Fluxograma 3, pág. 101)

O restante da fração BVHC (Item 4.4, pág. 96), 6 g, foi misturado em gral de porcelana com 13,2 g de sílica gel e colocado sobre 250 g de sílica gel, em coluna empacotada com hexano. A eluição foi realizada com misturas de solventes (hexano, clorofórmio, acetato de etila e metanol) em escala crescente de polaridade. Os resultados obtidos, após o fracionamento cromatográfico, são fornecidos na Tabela 24 abaixo:

Tabela 24 - Dados resultantes do fracionamento cromatográfico de BVHC

ELUENTE	FRAÇÃO
Hexano	BVHC(1-12)
Hexano/Clorofórmio(5%)	BVHC(13-24)
Hexano/Clorofórmio(10%)	BVHC(25-37)
Hexano/Clorofórmio(15%)	BVHC(38-48)
Hexano/Clorofórmio(30%)	BVHC(49-62)
Hexano/Clorofórmio(50%)	BVHC(63-86)
Hexano/Clorofórmio(70%)	BVHC(87-98)
Clorofórmio	BVHC(99-110)
Clorofórmio/Ac. de Etila(10%)	BVHC(111-124)
Clorofórmio/Ac. de Etila(20%)	BVHC(125-133)
Clorofórmio/Ac. de Etila(50%)	BVHC(134-146)
Clorofórmio/Ac. de Etila(70%)	BVHC(147-157)
Ac. de Etila	BVHC(158-164)
Ac. de Etila/Metanol(50%)	BVHC(165-173)
Metanol	BVHC(174-177)

Nas frações 72-88 observou-se a presença de precipitado, estas foram reunidas por comparação em CCD e purificadas por cristalização em metanol obtendo-se 29 mg de um sólido branco (pf 177,8-180,5 °C) denominado BVH-1.

Fluxograma 3 - Obtenção da substância BVH-1

4.7. FRACIONAMENTO CROMATOGRÁFICO DA FRAÇÃO BVHAE (Fluxograma 4, pág. 104)

5,5 g de BVHAE, obtidos no Item 4.4 (pág. 96), foram submetidos a coluna filtrante, utilizando-se 130,8 g de sílica gel em um funil de separação de 2000 mL, procedendo-se eluições sucessivas com hexano, clorofórmio, acetato de etila e metanol, coletando as frações de 100 mL. Após as concentrações dos eluatos em rotaevaporador, chegou-se aos resultados expressos na Tabela 25.

Tabela 25 - Dados referentes a análise cromatográfica de BVHAE

ELUENTE	FRAÇÃO	PESO(g)
Hexano	BVHAE-0	0,0
Clorofórmio	BVHAE-1	4,51
Acetato de Etila	BVHAE-2	0,57
Metanol	BVHAE-3	0,13

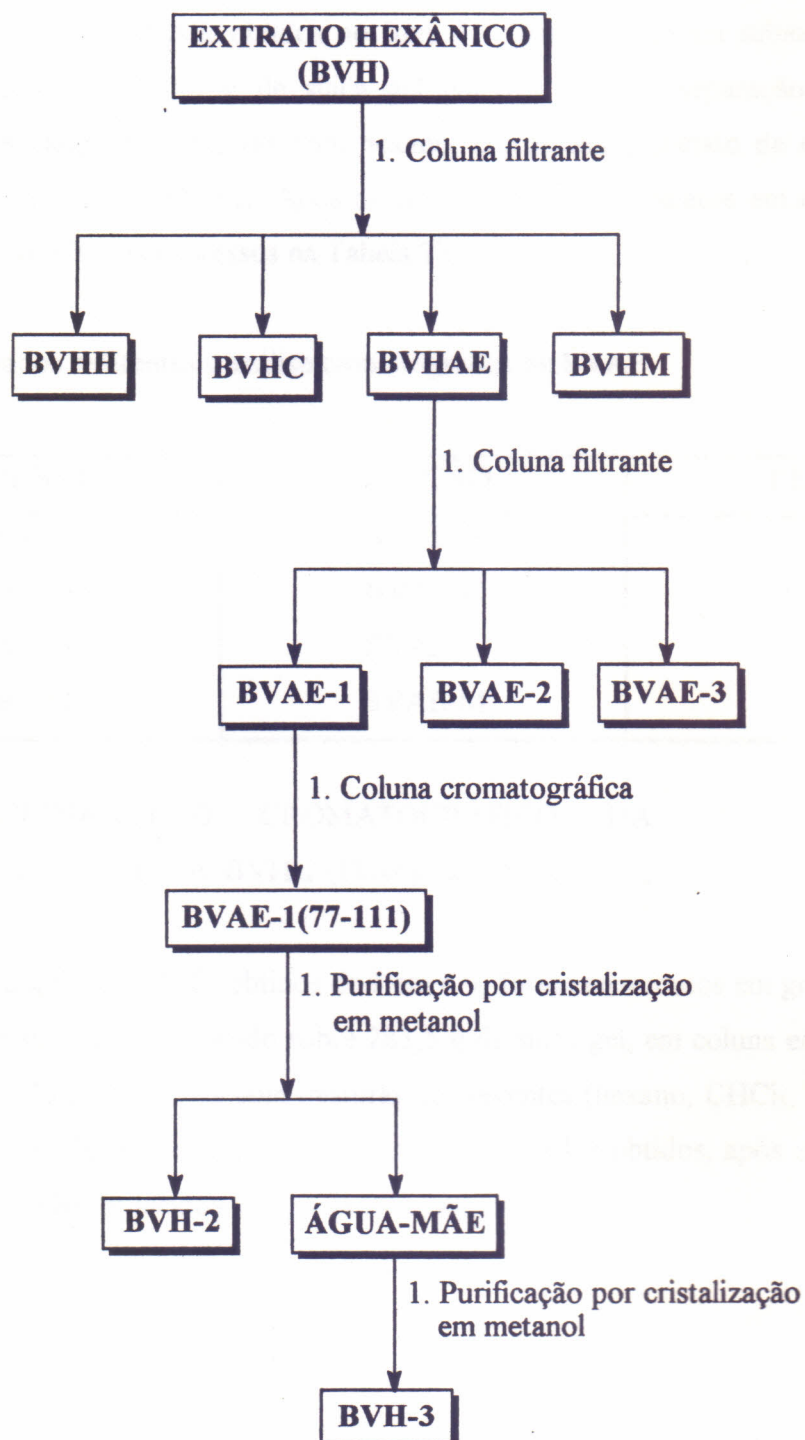
4.8. FRACIONAMENTO CROMATOGRÁFICO DA FRAÇÃO BVHAE-1: OBTENÇÃO DE BVH-2 E BVH-3 (Fluxograma 4, pág. 104)

4,51 g de BVHAE-1, obtidos do Item 4.7, foram misturados em gral de porcelana com 13,7 g de sílica gel e colocado sobre 245,32 g de sílica gel, em coluna empacotada com hexano. A eluição foi realizada com misturas de solventes (hexano, clorofórmio, acetato de etila e metanol) em escala crescente de polaridade. Os resultados obtidos, após o fracionamento cromatográfico, são fornecidos na Tabela 26 a seguir:

Tabela 26 - Dados resultantes do fracionamento cromatográfico de BVHAE-1

ELUENTE	FRAÇÃO
Hexano	BVHAE-1(1-10)
Hexano/Clorofórmio(5%)	BVHAE-1(11-28)
Hexano/Clorofórmio(10%)	BVHAE-1(29-38)
Hexano/Clorofórmio(15%)	BVHAE-1(39-48)
Hexano/Clorofórmio(50%)	BVHAE-1(49-60)
Clorofórmio	BVHAE-1(61-78)
Clorofórmio/Ac. de Etila(5%)	BVHAE-1(79-95)
Clorofórmio/Ac. de Etila(10%)	BVHAE-1(96-101)
Clorofórmio/Ac. de Etila(50%)	BVHAE-1(102-113)
Clorofórmio/Ac. de Etila(70%)	BVHAE-1(114-115)
Ac. de Etila	BVHAE-1(116-124)
Ac. de Etila/Metanol (10%)	BVHAE-1(124-130)
Ac. de Etila/Metanol (50%)	BVHAE-1(131-137)
Metanol	BVHAE-1(138-142)

As frações 77-110 após cristalizações sucessivas em metanol produziram 336 mg de um sólido amorfo de cor amarela clara (pf 195,6-196,5 °C) e 51,5 mg de um sólido amorfo de cor amarela intensa (pf 167,0-168,6 °C) os quais foram denominados de BVH-2 e BVH-3 respectivamente.

Fluxograma 4 - Obtenção das substâncias BVH-2 e BVH-3

4.9. FRACIONAMENTO CROMATOGRÁFICO DO EXTRATO BVAE (Fluxograma 5, pág. 107)

25,9 g de BVAE, obtidos no Item 4.3 (pág. 96), foram submetidos a coluna filtrante, utilizando-se 160,4 g de sílica gel em um funil de separação de 2000 mL, procedendo-se eluições sucessivas com hexano, clorofórmio, acetato de etila e metanol, coletando as frações de 100 mL. Após as concentrações dos eluatos em rotaevaporador, chegou-se aos resultados expressos na Tabela 27.

Tabela 27 - Dados referentes a análise cromatográfica de BVAE

ELUENTE	FRAÇÃO	PESO(g)
Hexano	BVAE-H	0,0
Clorofórmio	BVAE-C	12,0
Acetato de Etila	BVAE-A	13.0
Metanol	BVAE-M	0.4

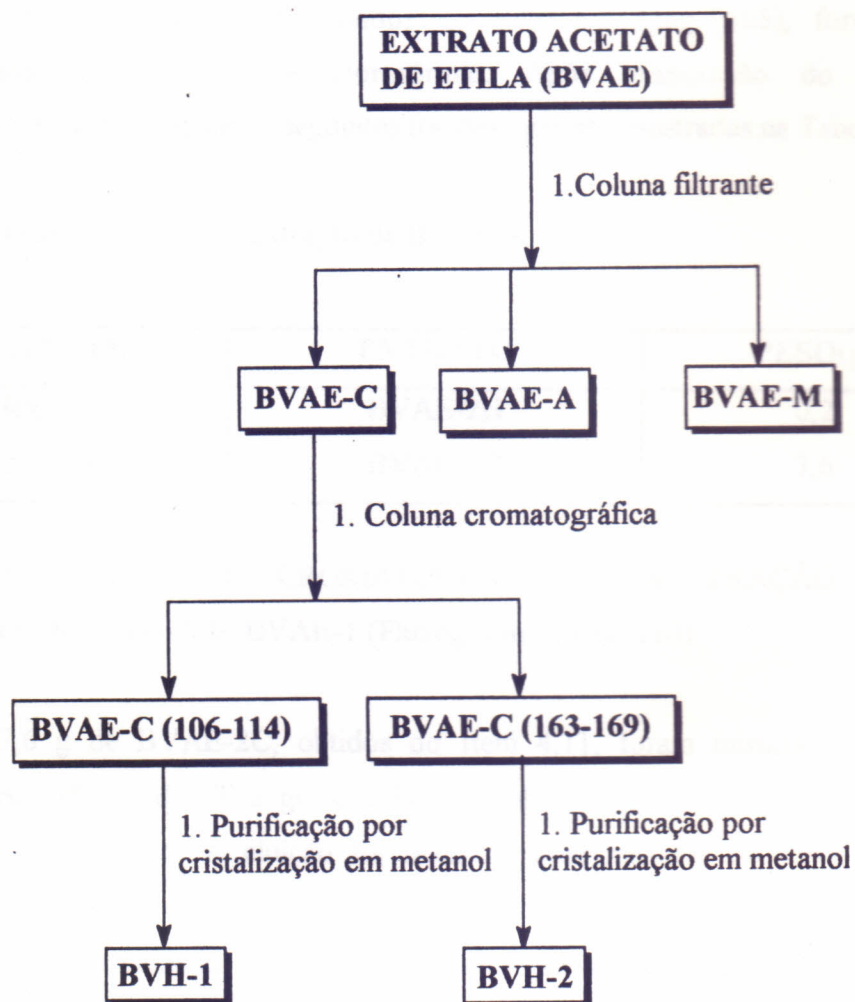
4.10. FRACIONAMENTO CROMATOGRÁFICO DA FRAÇÃO BVAE-C: OBTENÇÃO DE BVH-1 E BVH-2 (Fluxograma 5, pág. 107)

7,2 g de BVAE-C, obtidos do Item 4.9, foram misturados em gral de porcelana com 15,5 g de sílica gel e colocado sobre 283,5 g de sílica gel, em coluna empacotada com hexano. A eluição foi realizada com misturas de solventes (hexano, CHCl_3 , acetato de etila e metanol) em escala crescente de polaridade. Os resultados obtidos, após o fracionamento cromatográfico, são fornecidos na Tabela 28 a seguir:

Tabela 28 - Dados resultantes do fracionamento cromatográfico de BVAE-C

ELUENTE	FRAÇÃO
Hexano	BVAE-C(1-12)
Hexano/Clorofórmio(5%)	BVAE-C (13-22)
Hexano/Clorofórmio(10%)	BVAE-C (23-35)
Hexano/Clorofórmio(15%)	BVAE-C (36-47)
Hexano/Clorofórmio (25%)	BVAE-C (48-59)
Hexano/Clorofórmio (40%)	BVAE-C (60-76)
Hexano/Clorofórmio (50%)	BVAE-C (77-99)
Hexano/Clorofórmio (70%)	BVAE-C (100-117)
Hexano/Clorofórmio (80%)	BVAE-C (118-137)
Clorofórmio	BVAE-C (138-152)
Clorofórmio/Ac. de Etila (10%)	BVAE-C (153-182)
Clorofórmio/Ac. de Etila (20%)	BVAE-C (183-192)
Clorofórmio/Ac. de Etila (30%)	BVAE-C (193-199)
Clorofórmio/Ac. de Etila (50%)	BVAE-C (200-206)
Clorofórmio/Ac. de Etila (80%)	BVAE-C (207-218)
Ac. de Etila	BVAE-C (219-226)
Ac. de Etila/Metanol (50%)	BVAE-C (227-229)
Metanol	BVAE-C (230-234)

As frações 106-114 forneceram as substâncias BVH-1 e BVH-2 já isoladas anteriormente

Fluxograma 5 - Obtenção das substâncias BVH-1 e BVH-2

4.11. OBTENÇÃO DOS EXTRATOS BVAE-2H E BVAE-2C A PARTIR DA FRAÇÃO BVAE-A (Fluxograma 6, pág. 110).

13,0 g de BVAE-A, obtidos do Item 4.9 (pág. 105), foram extraídas sucessivamente com hexano e clorofórmio. Após evaporação do eluente em rotaevaporador, foram obtidas as seguintes frações, que são mostradas na Tabela 29.

Tabela 29 - Dados referentes a extração de BVAE-A

SOLVENTE	EXTRATO	PESO(g)
Hexano	BVAE-2H	0,2
Clorofórmio	BVAE-2C	7,6

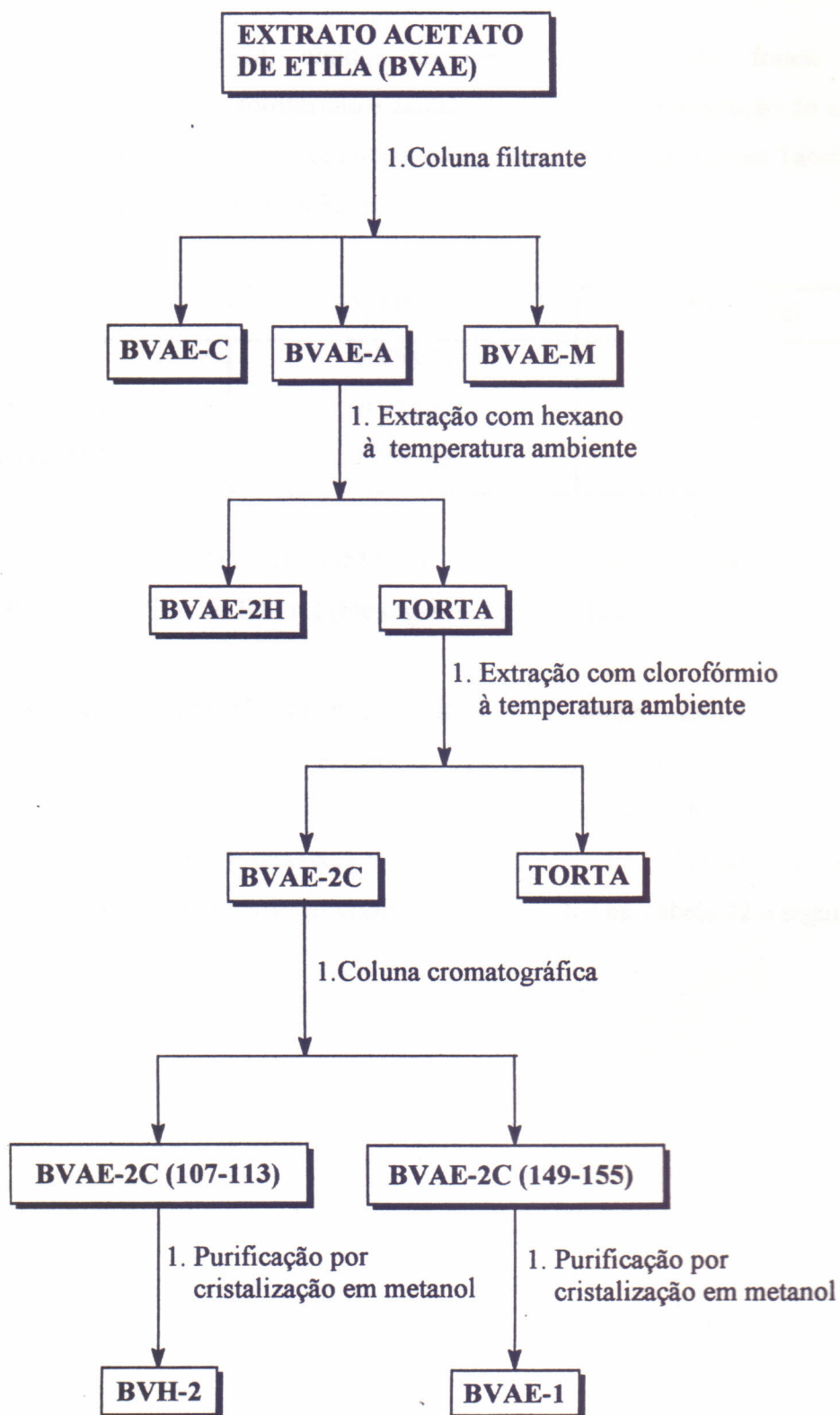
4.12. FRACIONAMENTO CROMATOGRÁFICO DA FRAÇÃO BVAE-2C: OBTENÇÃO DE BVH-2 E BVAE-1 (Fluxograma 6, pág. 110).

7,6 g de BVAE-2C, obtidos do Item 4.11, foram misturados em gral de porcelana com 15,1 g de sílica gel e colocado sobre 300,8 g de sílica gel, em coluna empacotada com hexano. A eluição foi realizada com misturas de solventes (hexano, clorofórmio, acetato de etila e metanol) em escala crescente de polaridade. Os resultados obtidos, após o fracionamento cromatográfico, são fornecidos na Tabela 30 a seguir.

Tabela 30 - Dados resultantes do fracionamento cromatográfico de BVAE-2C

ELUENTE	FRAÇÃO
Hexano	BVAE-2C(1-6)
Hexano/Clorofórmio(40%)	BVAE-2C(7-22)
Hexano/Clorofórmio(50%)	BVAE-2C(23-39)
Hexano/Clorofórmio(60%)	BVAE-2C(40-53)
Hexano/Clorofórmio (70%)	BVAE-2C(54-69)
Hexano/Clorofórmio (80%)	BVAE-2C(70-84)
Clorofórmio	BVAE-2C(85-108)
Clorofórmio/Ac. de Etila(10%)	BVAE-2C(109-139)
Clorofórmio/Ac. de Etila(20%)	BVAE-2C(140-178)
Clorofórmio/Ac. de Etila(30%)	BVAE-2C(179-211)
Clorofórmio/Ac. de Etila(50%)	BVAE-2C(212-243)
Clorofórmio/Ac. de Etila(70%)	BVAE-2C(244-263)
Acetato de Etila	BVAE-2C(264-281)
Acetato de Etila/Metanol(20%)	BVAE-2C(282-302)
Metanol	BVAE-2C(303)

As frações 107-113 forneceram quantidades adicionais de BVH-2 e nas frações 145-149 observou-se a presença de material sólido que após cristalizações sucessivas em metanol obteve-se 26 mg de cristais brancos (pf 246,8-249,8 °C) denominado BVAE-1.

Fluxograma 6 - Obtenção das substâncias BVH-2 e BVAE-1

4.13. OBTENÇÃO DOS EXTRATOS BVM-H, BVM-C E BVM-AC PARTIR DO EXTRATO BVM (Fluxograma 7, pág. 113).

153,4 g de BVM, obtidos do Item 4.3 (pág. 96), foram extraídas sucessivamente com hexano, clorofórmio e acetato de etila. Após evaporação do eluente no rotaevaporador, foram obtidos as seguintes frações, conforme é mostrado na Tabela 31 .

Tabela 31 - Dados referentes a extração de BVM

SOLVENTE	EXTRATO	PESO (g)
Hexano	BVM-H	1,6
Clorofórmio	BVM-C	2,0
Acetato de Etila	BVM-AE	4,3

4.14. FRACIONAMENTO CROMATOGRÁFICO DA FRAÇÃO BVM-AE: OBTENÇÃO DE BVH-1 E BVH-2 (Fluxograma 7, pág. 113).

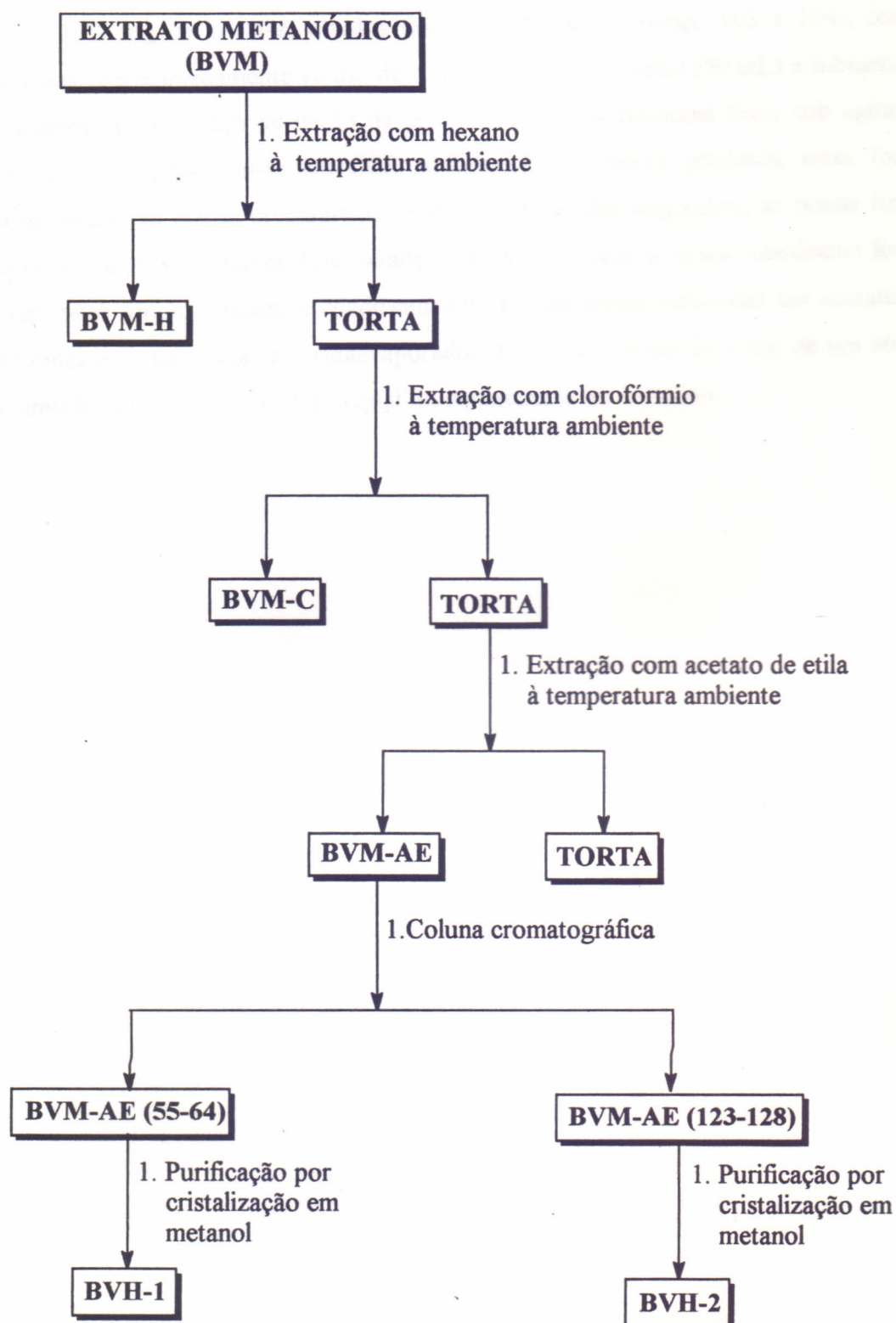
4,3 g de BVM-AE, obtidos do Item 4.13, foram misturados em gral de porcelana com 9,1 g de sílica gel e colocado sobre 167,5 g de sílica gel, em coluna empacotada com hexano. A eluição foi realizada com misturas de solventes (hexano, clorofórmio, acetato de etila e metanol) em escala crescente de polaridade. Os resultados obtidos, após o fracionamento cromatográfico, são fornecidos na Tabela 32 a seguir.

Tabela 32 - Dados resultantes do fracionamento cromatográfico de BVM-AE.

ELUENTE	FRAÇÃO
Hexano	BVM-AE(1-9)
Hexano/Clorofórmio(5%)	BVM-AE(10-17)
Hexano/Clorofórmio(10%)	BVM-AE(18-26)
Hexano/Clorofórmio(20%)	BVM-AE(27-47)
Hexano/Clorofórmio (30%)	BVM-AE(48-61)
Hexano/Clorofórmio (40%)	BVM-AE(62-77)
Hexano/Clorofórmio (50%)	BVM-AE(78-98)
Hexano/Clorofórmio (60%)	BVM-AE(99-111)
Hexano/Clorofórmio (80%)	BVM-AE(112-124)
Clorofórmio	BVM-AE(125-136)
Clorofórmio/Ac. de Etila (10%)	BVM-AE(137-163)
Clorofórmio/Ac. de Etila (20%)	BVM-AE(164-180)
Clorofórmio/Ac. de Etila (30%)	BVM-AE(181-195)
Clorofórmio/Ac. de Etila (50%)	BVM-AE(196-206)
Clorofórmio/Ac. de Etila (70%)	BVM-AE(207-221)
Acetato de Etila	BVM-AE(222-238)
Acetato de Etila/Metanol (20%)	BVM-AE(239-252)
Acetato de Etila/Metanol(50%)	BVM-AE(253-263)
Metanol	BVM-AE(264)

Nas frações 55-64 e 123-128, todas reunidas por análise em CCD, verificou-se a presença de BVH-1 e BVH-2 respectivamente, substâncias já isoladas.

Fluxograma 7 - Obtenção das substâncias BVH-1 e BVH-2



4.15. REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA :OBTENÇÃO DE BVH-2H₂.

81,7 mg de BVH-2, obtidos dos Itens 4.7 e 4.8 (págs. 103 e 104), foram dissolvidos em aproximadamente 10 mL de clorofórmio em um balão (50 mL) e submetidos a hidrogenação na presença de óxido de platina. A mistura reacional ficou sob agitação durante 21 horas, observou-se em CCD a formação de vários produtos, estes foram cromatografados em placas preparativas. Após o término das migrações, as placas foram analisadas em luz UV, as faixas fluorescentes mais viáveis para se isolar substâncias foram marcadas, estas foram raspadas cuidadosamente de cada placa, colocadas em acetato de etila, filtradas e concentradas em rotaevaporador. Foi obtido assim 21,2 mg de um sólido branco amorfo (pf 165,4-170,0 °C), o qual foi denominada de BVH-2H₂.

5. CONCLUSÃO

O estudo do extrato hexânico levou ao isolamento e caracterização de um triterpeno, o lupeol, e duas 3-metoxiflavonas, 3,6-dimetoxi-6'',6''-dimetilcromeno-(7,8,2'',3'')-flavona e 3,5,6-trimetoxifurano-(7,8,2'',3'')-flavona. Também este mesmo extrato forneceu um óleo essencial constituído de uma mistura de componentes voláteis identificados como sendo 4-etil-fenol (3,3 %), 4-etil-2-metoxi-fenol (11,0 %), eugenol (3,5 %), 2-tridecanona (54,6 %), 2-dodecanona (9,9 %), hexadecanoato de metila (5,4 %) e seselina (2,9 %).

A análise cromatográfica do extrato acetato de etila permitiu o isolamento e caracterização de uma mistura das isoflavonas formononetina e pseudobaptigenina, e também das duas primeiras substâncias isoladas no extrato hexânico.

O estudo do extrato metanólico levou novamente ao isolamento das duas primeiras substâncias encontradas no extrato hexânico.

Através da hidrogenação catalítica da 3,6-dimetoxi-6'',6''-dimetilcromeno-(7,8,2'',3'')-flavona obteve-se uma cromona, a 2-ciclohexil-3,6-dimetoxi-6'',6''-dimetilcromano-(7,8,2'',3'')-cromona, substância inédita na literatura química.

As duas 3-metoxiflavonas tem seus dados de RMN ^{13}C descritos pela primeira vez e a composição do óleo essencial da raiz de *B. virgilioides* é inédita na literatura.

6. CONSTANTES FÍSICAS E DADOS ESPECTROMÉTRICOS DAS SUBSTÂNCIAS ISOLADAS DE *Bowdichia virgilioides* H.B.K. E DERIVADO

6.1 BVH-1 - Identificada como LUPEOL

F.M = $C_{30}H_{50}O$

P.M = 426 u.m.a

Ponto de fusão = 177,8-180,5 °C

Aspecto : sólido branco amorfo

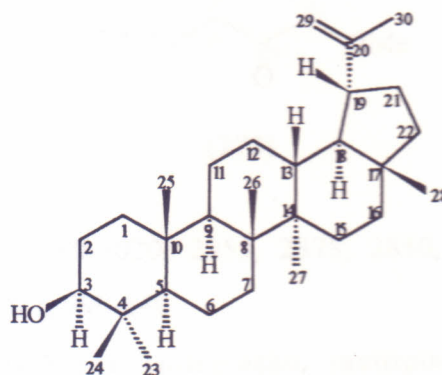
Solubilidade : clorofórmio

Espectrometria na região do I.V., KBr (cm^{-1})

: 3340, 3080, 1630, 880.

Espectrometria de RMN 1H (200 MHz, $CDCl_3$): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento): 0,73 (3H, s), 0,76 (3H, s), 0,80 (3H, s), 0,92 (3H, s), 0,94 (3H, s), 1,00 (3H, s), 1,65 (3H, s), 3,20-3,12 (1H, m), 4,54 (1H, d, $J = 2,2$ Hz) e 4,66 (1H, d, $J = 2,2$ Hz).

Espectrometria de RMN ^{13}C (50 MHz, $CDCl_3$): δ (padrão de hidrogenação, correlação estrutural): 14,5 (CH_3 , C-27), 15,4 (CH_3 , C-24), 16,0 (CH_3 , C-26), 16,1 (CH_3 , C-25), 18,0 (CH_2 , C-28), 18,3 (CH_2 , C-6), 19,3 (CH_2 , C-30), 20,9 (CH_2 , C-11), 25,1 (CH_2 , C-12), 27,4 (CH_2 , C-15), 27,4 (CH_2 , C-2), 28,0 (CH_3 , C-23), 29,8 (CH_2 , C-21), 34,2 (CH_2 , C-7), 35,5 (CH_2 , C-16), 37,1 (C, C-10), 38,7 (C, C-4), 38,8 (CH_2 , C-1), 40,0 (CH_2 , C-22), 40,8 (C, C-8), 42,8 (C, C-17), 43,0 (C, C-14), 48,0 (CH, C-19), 48,3 (CH, C-18), 50,4 (CH, C-9), 55,3 (CH, C-5), 79,0 (CH, C-3), 109,3 (CH, C-29), 151,0 (C, C-20).



(2)

6.2 BVH-2 - Identificada como 3,6-DIMETOXI-6'',6''-DIMETILCROMENO-(7,8,2'',3'')-FLAVONA

F.M = C₂₂H₂₀O₅

P.M = 364 u.m.a

Ponto de fusão = 195,6-196,5 °C

Aspecto : sólido amorfo de cor amarelo claro

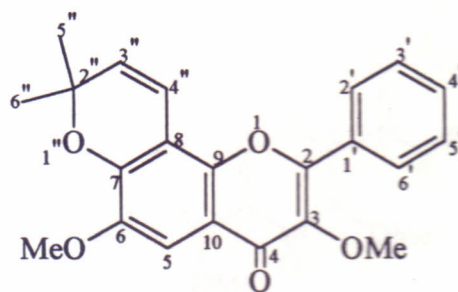
Solubilidade : clorofórmio

Espectrometria na região do I.V., KBr (cm⁻¹) : 3080-3020, 2955, 2878, 2850, 2810, 1615, 1586-1434, 1403-1382, 1300-1200, 1300-1027, 990-640.

Espectrometria de RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, correlação estrutural): 1,54 (6H, s, 3H-5'', 3H-6''), 3,86 (3H, s, MeO-3), 3,95 (3H, s, MeO-6), 5,72 (1H, d, J=9,9 Hz, H-3''), 6,85 (1H, d, J=9,9 Hz, H-4''), 7,48 (1H, s, H-5), 7,50-7,48 (3H, m, H-3', H-4', H-5'), 8,08-8,03 (2H, m, H-2', H-6').

Espectrometria de RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃): δ (padrão de hidrogenação, correlação estrutural): 27,9 (CH₃, C-5''), 27,9 (CH₃, C-6''), 56,2 (CH₃, MeO-6), 60,0 (CH₃, MeO-3), 78,1 (C, C-2''), 104,3 (CH, C-5), 110,1 (C, C-8), 115,3 (CH, C-4''), 117,3 (C, C-10), 128,2 (CH, C-2'), 128,2 (CH, C-6'), 128,5 (CH, C-3'), 128,5 (CH, C-5'), 130,3 (CH, C-4'), 130,3 (CH, C-3''), 131,2 (C, C-1'), 141,0 (C, C-3), 146,4 (C, C-7), 146,9 (C, C-6), 147,2 (C, C-9), 154,4 (C, C-2), 174,2 (C, C-4)

Espectrometria de Massa (I.E 70 eV) m/z (%): 364 (92), 363 (100), 349 (98,5), 319 (34), 217 (52), 189 (21,5), 105 (53), 77 (63,5)



(272)

6.3 BVH-3 - Identificada como 3,5,6-TRIMETOXIFURANO-(7,8,2'',3'')-FLAVONA

F.M = C₂₀H₁₆O₆

P.M = 352 u.m.a

Ponto de fusão = 167,0-168,6 °C

Aspecto : sólido amorfo de cor amarelo intenso

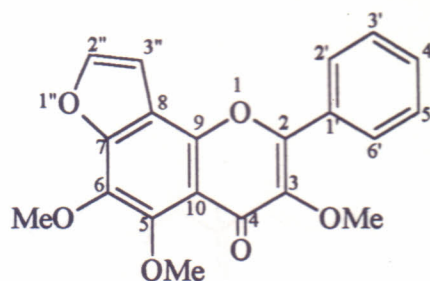
Solubilidade : clorofórmio

Espectrometria na região do I.V., KBr (cm⁻¹) : 3135-3080, 2955, 2945, 2850, 1586-1444, 1285-1071, 1267, 1236, 973-640.

Espectrometria de RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, correlação estrutural): 3,88 (3H, s, MeO-3), 4,09 (3H, s, MeO-5), 4,20 (3H, s, MeO-6), 7,01 (1H, d, J=2,2 Hz, H-3''), 7,52-7,48 (3H, m, H-3', H-4', H-5'), 7,60 (1H, d, J=2,2 Hz, H-2''), 8,15-8,20 (2H, m, H-2', H-3').

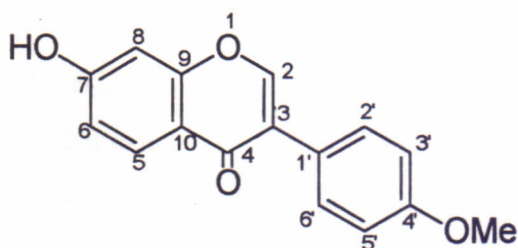
Espectrometria de RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃): δ (padrão de hidrogenação, correlação estrutural): 60,1 (CH₃, MeO-3), 61,7 (CH₃, MeO-6), 62,5 (CH₃, MeO-5), 105,1 (CH, C-3''), 114,4 (C, C-10), 119,4 (C, C-8), 128,3 (CH, C-2'), 128,3 (CH, C-6'), 128,6 (CH, C-3'), 128,6 (CH, C-5'), 130,1 (C, C-6), 130,6 (CH, C-4'), 131,0 (C, C-1'), 140,8 (C, C-3), 145,6 (CH, C-2''), 146,0 (C, C-9), 147,2 (C, C-5), 149,5 (C, C-7), 153,4 (C, C-2), 175,1 (C, C-4).

Espectrometria de Massa (I.E 70 eV) m/z (%): 364 (92), 363 (100), 349 (98,5), 319 (34), 217 (52), 189 (21,5), 105 (53), 77 (63,5).



(273)

6.4 BVAE-1 (BVAE-1A+BVAE-1B) - Identificadas como FORMONONETINA e PSEUDOBAPTIGENINA



(274)

F.M = $C_{16}H_{12}O_4$

P.M = 268 u.m.a

Ponto de fusão = 246,8-249,8 °C

Aspecto : cristais brancos

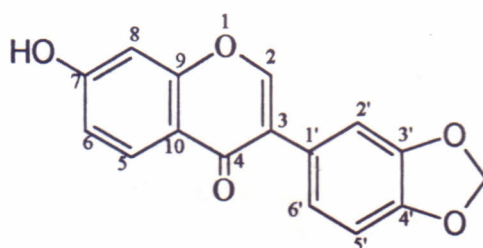
Solubilidade : piridina

Espectrometria na região do I.V., KBr (cm^{-1}) : 3300, 3080, 2946-2855, 1630, 1600-1430, 1300-1200, 1295-1000, 982-670.

Espectrometria de RMN 1H (200 MHz, PY- d_5): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, correlação estrutural): (274) 3,70 (3H, s, MeO-4'), 7,09 (2H, d, $J = 8,2$ Hz, H-3', H-5'), 7,13 (1H, d, $J = 1,7$ Hz, H-8), 7,23 (1H, dd, $J = 9,3$ e 1,7 Hz, H-6), 7,80 (2H, d, $J = 8,20$ Hz, H-2', H-6'), 8,18 (1H, s, H-2), 8,24 (1H, d, $J = 9,3$ Hz, H-5) (275) 5,99 (2H, s, OCH₂O), 8,49-8,18 δ (H-5 e H-2), 7,82-6,97 δ (H-2', H-6', H-6, H-8 e H-5')

Espectrometria de RMN ^{13}C (50 MHz, PY- d_5): δ (padrão de hidrogenação, correlação estrutural): (274) 54,9 (CH₃, MeO-4'), 102,6 (CH, C-8), 113,9 (CH, C-3'), 113,9 (CH, C-5'), 115,6 (CH, C-6), 117,6 (C, C-10), 124,3 (C, C-1') 125,1 (C, C-3), 127,9 (CH, C-5), 130,5 (CH, C-6'), 130,5 (CH, C-2'), 152,5 (CH, C-2), 158,2 (C, C-9), 159,6 (C, C-4'), 163,9 (C, C-7), 175,3 (C, C-4) (275) 101,4 (CH₂, 3'-OCH₂O-4'), 102,6 (CH, C-8), 108,3 (CH, C-5'), 110,1 (CH, C-2'), 114,9 (CH, C-6), 117,6 (C, C-10), 122,7 (CH, C-6'), 127,9 (CH, C-5), 149,0 (C, C-3'), 149,0 (C, C-4'), 152,7 (CH, C-2), 158,2 (C, C-9), 163,9 (C, C-7), 175,3 (C, C-4)

Espectrometria de Massa (I.E 70 eV) m/z (%): 268 (100), 267 (54,4), 253 (71), 225 (44), 197 (24,8), 136 (19,5), 132 (44,2), 117 (88,2), 108 (40,2).



(275)

 $C_{16}H_{10}O_5$

282 u.m.a

6.5. BVH-2H₂ - Identificada como 2-CICLOHEXIL-3,6-DIMETOXI-6'',6''-DIMETILCROMANO-(7,8,2'',3'')-CROMONA

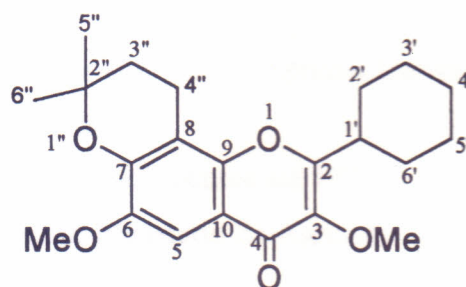
F.M = C₂₂H₂₈O₅

P.M = 372 u.m.a

Ponto de fusão = 165,4-170°C

Aspecto : sólido amorfo de cor branca

Solubilidade : clorofórmio



(276)

Espectrometria na região do I.V., KBr (cm⁻¹) : 3080, 2973, 2932, 2852, 2810, 1627, 1597-1432, 1385-1383, 1310-1216, 1271-1027, 900-764

Espectrometria de RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃): δ (integração, multiplicidade, constante de acoplamento, correlação estrutural): 1,42 (6H, s, 3H-5'', 3H-6''), 1,82-1,22 (10H, ?, H-2', H-3', H-4', H-5', H-6'), 1,87 (2H, d, J = 6,8 Hz, H-3''), 2,89 (2H, d, J = 6,8 Hz, H-4''), 3,12 (1H, tt, J = ?, H-1'), 3,86 (3H, s, MeO-3), 3,91 (3H, s, MeO-6), 7,39 (1H, s, H-5),.

Espectrometria de RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃): δ (padrão de hidrogenação, correlação estrutural): 17,0 (CH₂, C-4''), 25,8 (CH₂, C-4'), 26,0 (CH₂, C-3'), 26,0 (CH₂, C-5'), 26,5 (CH₃, C-5''), 26,5 (CH₃, C-6''), 30,3 (CH₂, C-2'), 30,3 (CH₂, C-6'), 31,4 (CH₂, C-3''), 37,5 (CH, C-1'), 56,2 (CH₃, MeO-6), 60,9 (CH₃, MeO-3), 76,1 (C, C-2''), 101,8 (CH, C-5), 109,7 (C, C-8), 116,4 (C, C-10), 139,4 (C, C-6), 147,1 (C, C-3), 148,3 (C, C-9), 149,1 (C, C-7), 164,2 (C, C-2), 173,7 (C, C-4)

Espectrometria de Massa (I.E 70 eV) m/z (%): 372 (68), 357 (100), 301 (34), 83 (83)

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. Barroso, G. M., *Sistemática de Angiospermas do Brasil*, vol. 2, Imprensa Universitária, Universidade Federal de Viçosa, MG, 15 e 77, 1986.
02. Hooker & Jackson, *Index Kewensis*, Tomus I, 1895, suplementos até 1972.
03. Correia, P., *Dicionário de Plantas Úteis do Brasil*, Ministério da Agricultura, Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal, 150-1, 1974.
04. Luetzelburg, P. V., *Estudo Botânico do Nordeste*, vol. II, Ministério da Viação e Obras Públicas, CNPq, 180, 111.
05. Braga, R., *Plantas do Nordeste, Especialmente do Ceará*, Coleção Mossoroense, 449, RN, 1953.
06. Barba, B., Diaz, J. G. and Herz, W., *Phytochemistry*, **37** (3), 837-845, 1994.
07. Hegnauer, R., *Chemotaxonomie der Pflanzen*, vol. 5, Birkhaeuser, Basel, 1973.
08. Campos, A. M., Silveira, E. R., Braz Filho, R., Teixeira, T. C., *Phytochemistry*, **36** (2), 403-406, 1994.
09. Cordell, G. A., *Journal of Natural Product*, **44** (1), 84-88, 1984.
10. Molyneux, R. J., Tropea, J. E. and Elbein, A. D., *Journal of Natural Product*, **53** (3), 609-614, 1990.
11. Gibbs, R. D., *Chemotaxonomy of Flowering Plants*, McGill-Queen's University Press, Montreal, 1974.
12. Braga de Oliveira, A., Moreira, M. de L. C. D., Fonseca e Silva, L. G., Gottlieb e Ribeiro de Castro, C., *An. Acad. Brasil. Ciênc.*, **40**, 109-110, 1970.
13. Van Vallen, F., *Planta Med.*, **35**, 141-149, 1979.
14. Machado, A. and Silveira, A., *Rev. Chim. Ind.*, **8** (85), 19-20, 1939.
15. Harbone, J. B., Baxter, H., *Phytochemical Dictionary-A Handbook of Bioactive Compounds from Plants*, Taylor & Francis Ltd., London and Washington, D.C., 1993.
16. Calle, A. J., Rivera, A. U., Moreno, E., *Rev. Colomb. Cienc. Quim. Farm.*, **4** (1), 93-4, 1983.
17. Torrenegra, G. R., Escarria, R. S., Bauereiss, P., Achen, H. B., *Planta Med.*, **3**, 276-7, 1985.

18. Marinho, L. C., Carneiro da Cunha, M. T. M., Thomas, G., Barroso Filho, J. M., *Fitoterapia*, **65** (5), 475, 1994.
19. Torrenegra, R., Bauereib, P., Achenbach, H., *Phytochemistry*, **28** (8), 2219-2221, 1989.
20. Bröwn, M. P., Thomson, R. H., Hausen, B. M. and Simatupang, M. H., *Justus Liebgs Ann. Chem.*, **8**, 1295-1300, 1974.
21. Kumari, G. N. K., Rao, L. J. M., Rao, N. S. P., *J. Nat. Prod.*, **48** (1), 149-50, 1985.
22. Oberti, J. C., Kulanthaivel, P., Herz, W., *J. Nat. Prod.*, **48** (2), 340-1, 1985.
23. Bulinska-Rodomska, Z., Norris, J. A., Mabry, T. J., *J. Nat. Prod.*, **48** (1), 144, 1985.
24. Rasamaelisendra, R., Voirin, B., Favre-Bonvin, J., Andrianstiferana, M., Rabera, Z., *Pharmazie*, **40** (1), 59-60, 1985.
25. Wollenweber, E., *Phytochemistry*, **24** (7), 1493-4, 1985.
26. McCormick, S., Robson, V., Bohm, B., *Phytochemistry*, **24** (9), 2133, 1985.
27. Wollenweber, E., Mann, K., Arriaga, F. J., Yatskievych, G., *Z. Naturforsch., Biosci.*, **40** C (5-6), 321-4, 1985.
28. Rabesa, Z. A., Voirim, B., *C. R. Acad. Sci., Ser. 3*, **301** (7), 351-4, 1985.
29. Roitman, J. N., James, Lynn F., *Phytochemistry*, **24** (4), 835-48, 1985.
30. Wollenweber, E., Dietz, V. H., Shilling, G., Favre-Bonvin, J., Smith, D. M., *Phytochemistry*, **24** (5), 965-71, 1985.
31. Matsumoto, J., Fujimoto, T., Takino, C., Saitoh, M., Hano, Y., Fukai, T., Nomura, T., *Chem. Pharm. Bull.*, **33** (8), 3250-6, 1985.
32. Loyla, L. A., Naranjo S., J., Morales B., G., *Phytochemistry*, **24** (8), 1871-2, 1985.
33. Amer, M. M. A., Salama, O. M., Omar, A. A., *Fitoterapia*, **56** (1), 61, 1985.
34. Castleden, I. R., Hall, S. R., Nimgirawath, S., Thadaniti, S., White, A. H., *Aust. J. Chem.*, **38** (8), 1177-85, 1985.
35. Tu, Y., Yin, J., Gi, L., Huang, M., Liang, X., *Zhongcaoyao*, **16** (5), 200-1, 1985.
36. Singh, M., Singh, J., *Planta Med.*, **6**, 525-6, 1985.
37. Fang, N., Leidig, M., Mabry, T. J., Muneazu, I., *Phytochemistry*, **24** (12), 3029-34, 1985.
38. Tschesche, R., Delhvi, M. S., Sepulveda-Boza, S., Zilliken, F., Kerfel, A., Will, G., *Liebgs Ann. Chem.*, **12**, 2465-71, 1985.
39. Fang, N., Leidig, M., Mabry, T. J., *Phytochemistry*, **24** (11), 2693-8, 1985.
40. El-Din, A. S., El-Sebakhy, N., El-Ghazouly, M., *Acta Pharm. Iugosl.*, **35** (4), 283-7, 1985.

41. Kapoar, R., Rishi, A. K., Atal, C. K., *Fitoterapia*, **56** (5), 296-7, 1985.
42. Lenherr, A., Fang, N., Mabry, T. J., *J. Nat. Prod.*, **49** (1), 185-6, 1986.
43. Oksuz, S., Ayyildiz, H., *Phytochemistry*, **25** (2), 535-7, 1986.
44. Emerson, J. K., Carr, R. L., McCormick, S., Bohm, B. A., *Biochem. Syst. Ecol.*, **14** (1), 29-32, 1986.
45. Aritoni, M., Komari, T., Kawasaki, T., *Phytochemistry*, **25** (1), 231-4, 1986.
46. Fang, N., Mabry, T. J., Le-Van, N., *Phytochemistry*, **25** (1), 235-8, 1986.
47. McCormick, S., Bohm, B., *J. Nat. Prod.*, **49** (1), 167, 1986.
48. Yu, S. G., Gage, D. A., Fang, N., Mabry, T. J., *J. Nat. Prod.*, **49** (1), 181-2, 1986.
49. Sachdev, K., Kulshreshtha, D. K., *Phytochemistry*, **25** (8), 1967-9, 1986.
50. Fang, N., Leidig, M., Mabry, T. J., *Phytochemistry*, **25** (4), 927-34, 1986.
51. Arriaga-Giner, F. J., Wollenweber, E., *Phytochemistry*, **25** (3), 735-7, 1986.
52. Mesquita, A. A. L., De B. Correa, D., De Padua, A. P., Guedes, M. L. O., Gottlieb, O. R., *Phytochemistry*, **25** (5), 1255-6, 1986.
53. Fang, N., Yu, S., Mabry, T. J., *J. Nat. Prod.*, **49** (4), 738-40, 1986.
54. Kim, J. H., Park, V. S., *Saengyak Hakhoechi*, **17** (1), 35-38, 1986.
55. Fukai, T., Ikuta, J., Nomura, T., *Chem. Pharm. Bull.*, **34** (5), 1987-93, 1986.
56. Ikramov, M. T., Khalmatov, K. K., Batirov, E. k., Malikov, V. M., *Khim. Prir. Soedin.*, **2**, 245-6, 1986.
57. Arens, H., Ulbrich, B., Fisher, H., Parnham, M. J., Roemer, A., *Planta Med.*, **6**, 468-73, 1986.
58. Srivastava, S., Srivastava, S. K., *Curr. Sci.*, **55** (21), 1069-71, 1986.
59. Sendra, J. M., Navarro, J. L., Isquierdo, L., *Int. Fruchtsoft-Union, Wiss. Tech. Komm.*, **19**, 381-7, 1986.
60. Ross, S. A., Sayed, H. M., El-Sayyad, S. M., *Egypt. J. Pharm. Sci.*, **25** (1-4), 195-202, 1984 (Pub.1986).
61. Jain, A. K., Saxena, V. K., *Natt. Acad. Sci. Lett.*, **9** (12), 379-80, 1986.
62. Yu, S., Fang, N., Mabry, T. J., *Phytochemistry*, **26** (7), 2131-3, 1987.
63. Debenedetti, S. L., Nadinic, E. L., Gomez, M. A., Coussio, J. D., *J. Nat. Prod.*, **50** (3), 512-13, 1987.
64. Crins, W. J., Bohm, B. A., *Phytochemistry*, **26** (7), 2128-9, 1987.
65. Kulkarni, M., Rojarkar, S. R., Nazasampagi, B. A., *Phytochemistry*, **26** (7), 2079-83, 1987.

66. Hradetsky, D., Wollenweber, E., Roitman, J. N., *Z. Naturforsch., C: Biosci.*, **42** (1-2), 73-6, 1987.
67. Scheele, C., Weber, E. W., Arriaga-Giner, F. J., *J. Nat. Prod.*, **50** (2), 181-7, 1987.
68. Kham, I. U., Ansari, W. H., *Phytochemistry*, **26** (4), 1221-2, 1987.
69. Tahara, S., Hashidoko, Y., Mizutani, J., *Agric. Biol. Chem.*, **51** (4), 1039-44, 1987.
70. Li, R. Z., Fang, N., Mabry, T. J., *Phytochemistry*, **26** (10), 2831-3, 1987.
71. Bauer, L., Simões, C. M. O., De Siqueira, N. L. S., Schenkel, E. P., Silva, G. A. A. B., Alice, C. B., *Rev. Latinoam. Quim.*, **18** (3-4), 91, 1987.
72. Vogt, T., Proksch, P., Guelz, P. G., *J. Plant. Physiol.*, **131** (1-2), 25-36, 1987.
73. Bhardway, D. K., Chand, G., Jain, A., Kashyap, R., Srivastava, N., *Proc. Indian. Natt. Sci. Acad., Part A*, **53** (3), 458-62, 1987.
74. Vozt, T., Proksch, P., Guelz, P. G., Wollenweber, E., *Phytochemistry*, **26** (4), 1027-30, 1987.
75. Hig, M., Miyagi, Y., Yogi, S., Hokama, K., *Yakugaku Zasshi*, **107** (12), 94-8, 1987.
76. Pormar, V. S., Jain, R., Simonsen, O., Boll, P. M., *Tetrahedron*, **43** (18), 4241-7, 1987.
77. Arriaga-Giner, F. J., Timuna, M., Tanaka, T., Mizuno, M., Scheele, C., Wollenweber, E., *Z. Naturforsch., C: Biosci.*, **42** (9-10), 1063-9, 1987.
78. Herunsalee, A., Pancharoen, O., Tuntiwach-Wuttikul, P., *J. Sci. Soc. Thailand*, **13** (2), 119-22, 1987.
79. Bishay, D. W., El-Sayyad, S. M., El-Hafiz, M. A. A., Achenbach, H., Desoky, E. K., *Bull. Pharm. Sci., Assiut. Univ.*, **10** (2), 55-70, 1987.
80. Wollenweber, E., Marx, D., Favre-Bonvin, J., Voirin, B., Kaouadji, M., *Phytochemistry*, **27** (8), 2673-6, 1988.
81. Malan, E., Swinny, E., Ferreira, D., Hall, A. J., *Phytochemistry*, **27** (7), 2309-12, 1988.
82. Singh, P., Jain, S., Jakuptovic, J., *Phytochemistry*, **27** (5), 1537-9, 1988.
83. Tomas-Barberan, F. A., Msonthi, J. D., Hostettmann, K., *Phytochemistry*, **27** (3), 753-5, 1988.
84. Wollenweber, E., Stern, S., Roitman, J. N., Yatskievych, G., *Phytochemistry*, **28** (1), 303-5, 1988.
85. Malek, F. R., El-Ansari, Mohamed, H. A., Regaila, A., Ahmed, A. A., Mabry, T. J., *Rev. Latinoam. Quim.*, **19** (3-4), 119-20, 1988.
86. Yu, S., Fang, N., Mabry, T. J., *Phytochemistry*, **27** (1), 2131-3, 1988.

87. Tomas-Barberan, F. A., Maillard, M., Hostettmann, K., *Prog. Clin. Biol. Res.*, **280**, 61-5, 1988.
88. Tomas-Lorente, F., Iniesta-Sanmartin, E., Tomas-Barberan, F. A., Trowitzsch-Kienast, W., Wray, V., *Phytochemistry*, **28** (6), 1613-15, 1989.
89. Gadeschi, E., Jorge, Z. D., Massanet, G. M., Luiz, E. R., *Phytochemistry*, **28** (8), 2204-6, 1989.
90. Wollenweber, E., Arriaga-Giner, F. J., Rumbero, A., Greenaway, W., *Z. Naturforsch., C: Biosci.*, **44** (9-10), 727-30, 1989.
91. Rosamoelisendra, R., Voirin, B., Favre-Bonvin, J., Andriantsiferana, M., Rabesa, Z., *Phytochemistry*, **28** (7), 1996-7, 1989.
92. Souleles, C., *Planta Med.*, **55** (4), 402, 1989.
93. Urzua, A., Cuadra B., P., *Bol. Soc. Chil. Quim.*, **34** (4), 247-51, 1989.
94. Ismail, S. I., Rizk, A. M., Hammouda, F. M., Hassan, N. M., *Qatar. Univ. Sci. Bull.*, **9**, 79-84, 1989.
95. Higueira, B. L., De Perez, C. E., *Rev. Colomb. Quim.*, **18** (1-2), 55-60, 1989.
96. Kiseleva, V. V., Nikonov, G. K., Karryeev, M. O., *Izv. Akad. Nauk Kaz. SSR, Ser. Khim.*, **3**, 77-8, 1990.
97. Malan, E., Naidoo, S., *Phytochemistry*, **29** (7), 2366, 1990.
98. Mallan, E., Swinny, E., Ferreira, D., Hall, A. J., *Phytochemistry*, **29** (8), 2741, 1990.
99. Hedin, P. A., Callahan, F. E., *J. Agric. Food Chem.*, **38** (8), 1755-7, 1990.
100. Higa, M., Ohsiro, T., Ogihara, K., Yogi, S., *Yakugaku Zasshi*, **110** (11), 822-7, 1990.
101. Ulubelen, A., Tan, N., Tuzlaci, E., *Fitoterapia*, **61** (3), 281, 1990.
102. Yang, S., King, R. A., Roberts, M. F., *Biochem. Syst. Ecol.*, **18** (7-8), 485-6, 1990 (Pub. 1991).
103. Wollenweber, E., Mann, K., Roitman, J. N., *Z. Naturforsch., C: Biosci.*, **46** (5-6), 495-7, 1991.
104. Tanaka, T., Iinuma, M., Yuki, K., Fujii, Y., Mizumo, M., *Chem. Pharm. Bull.*, **39** (6), 1473-5, 1991.
105. Arisawa, M., Hayashi, T., Shimizu, M., Morita, N., Bai, H., Kuze, S., Ito, Y., *J. Nat. Prod.*, **54** (3), 898-901, 1991.
106. Ahmad, V. U., Ismail, N., *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **46** (7), 950-4, 1991.
107. Ahmad, V. U., Ismail, N., *Phytochemistry*, **30** (3), 1040-1, 1991.

108. Bwiarelli, F., Cartoni, G. P., Coccioli, F., Ravazzi, E., *Chromatographia*, **31** (9-10), 489-92, 1991.
109. Kaij-A-Kamb, M., Amoras, M., Chulia, A. J., Kaouady, M., Mariotte, A. M., Girre, L., *J. Pharm. Belg.*, **46** (5), 225-6, 1991.
110. Bohn, B. A., Stuessy, T. F., *Biochem. Syst. Ecol.*, **19** (8), 677-9, 1991.
111. Rosamoelisendra, R., Voirin, B., Favre-Bonvin, J., Rabesa, Z., Andriantsiferana, M., *Phytochemistry*, **30** (5), 1665-7, 1991.
112. Umikalsom, Y., Harbone, J. B., *Pertanika*, **14** (2), 139-41, 1991.
113. Bohm, B. A., Fong, C., Hiebert, M., Jamal, A., Crins, W. J., *Phytochemistry*, **31** (4), 1261-3, 1992.
114. Williams, C. A., Greenham, J., Harbone, J. B., Eagles, J., Markham, K. R., *Phytochemistry*, **31** (2), 555-7, 1992.
115. Goren, N., Bozok-Johansson, L., Jakupovic, J., Lin, L. J., Shieh, H. L., Cordell, G. A., Celik, N., *Phytochemistry*, **31** (1), 101-4, 1992.
116. Lin, M., Li, J. B., Li, S. Z., Yu, D. Q., Liang, X. T., *Phytochemistry*, **31** (2), 633-8, 1992.
117. Randriaminahy, M., Proksch, P., Witte, L., Wray, V., *Z. Naturforsch., C: Biosci.*, **47** (1-2), 10-16, 1992.
118. Rashid, M. A., Armstrong, J. A., Gray, A. I., Waterman, P. G., *Phytochemistry*, **31** (4), 1265-9, 1992.
119. Tanaka, T., Iinuma, M., Yuki, K., Fujii, Y., Mizuno, M., *Phytochemistry*, **31** (3), 993-8, 1992.
120. Poncilio, A. B., Buschi, C. A., Tomes, C. N., Viale, A. A., *J. Ethnopharmacol.*, **36** (2), 155-61, 1992.
121. Quijano, L., Gomez-Garibay, F., Garcia-Perez, G., *Phytochemistry*, **31** (8), 2859-62, 1992.
122. Jambor, J., Skrzypczack, L., *Acta Soc. Bot. Pol.*, **60** (1-2), 119-25, 1991 (Pub. 1992).
123. Gu, Y., Tu, Y., *Zhongcaoyao*, **24** (3), 122-4, 1993.
124. Abdel-Kader, M. S., Omar, A. A., Abdel-Salam, N. A., Stermitz, F. R., *Phytochemistry*, **33** (3), 718-20, 1993.
125. Ishiguro, K., Nagata, S., Fukumoto, H., Yamaki, M., Isai, K., Oyama, Y., *Phytochemistry*, **32** (6), 1583-5, 1993.

126. Harbone, J. B., Greenham, J., Williams, C. A., Eagles, J., Markham, K. R., *Phytochemistry*, **34** (1), 219-26, 1993.
127. Sepulveda-Boza, S., Delhvi, S., Cassels, B. K., *Phytochemistry*, **32** (5), 1301-3, 1993.
128. Iinuma, M., Tanaka, T., Suzuki, K., Lang, F. A., *Phytochemistry*, **35** (4), 1043-7, 1994.
129. Aqil, M., Rahman, F. A., Ahmad, M. B., *Sci. Phys. Sci.*, **6** (1), 141-3, 1994.
130. Saxena, V. K., Shrivastava, P., *Phytochemistry*, **36** (4), 1039-41, 1994.
131. Muschietti, L., Martins, V., Ferraro, G., Coussio, J., *Phytochemistry*, **36** (4), 1085-6, 1994.
132. Happi, E. N., Mpondo, T. N., *J. Nat. Prod.*, **57** (2), 291-3, 1994.
133. Harbone, J. B., Williams, C. A., Greenham, J., Eagles, J., *Phytochemistry*, **35** (6), 1475-80, 1994.
134. Ahmed, A. A., Mahamoud, A. A., Tanaka, T., Iimuna, M., *Phytochemistry*, **35** (1), 241-3, 1994.
135. Lichius, J. J., Thoison, O., Montagnac, A., Pais, M., Gueritte-Voegelein, F., Sevenet, Thierry, Cosson, J. P., Hadi, A. H. A., *J. Nat. Prod.*, **57** (7), 1012-16, 1994.
136. Quijano, L., Trejo, R. I., Collera, O., Rios, T., *Phytochemistry*, **36** (6), 1443-8, 1994.
137. Ashan, M., Armstrong, J. A., Gibbons, S., Gray, A. I., Waterman, P. G., *Phytochemistry*, **37** (1), 259-66, 1994.
138. Nakashima, G., Vichnewski, W., Diaz, J. G., Herz, W., *Phytochemistry*, **37** (1), 285-6, 1994.
139. Chkhikvishvili, I. D., Kurkin, V. A., Pervykh, L. N., *Khim. Prir. Soedin.*, **6**, 821-2, 1994.
140. Ahmad, V. U., Khan, M. A., Baqai, F. T., Tareen, R. B., *Phytochemistry*, **38** (5), 1305-7, 1995.
141. Witherup, K. M., McLaughlin, J. L., Judd, R. L., Ziegler, M. H., Medon, P. J., Keller, W. J., *J. Nat. Prod.*, **58** (8), 1285-90, 1995.
142. Williams, C. A., Hoult, J. R. S., Harbone, J. B., Greenham, J., Eagles, J., *Phytochemistry*, **38** (1), 267-70, 1995.
143. Urzua, A., Torres, R., Bueno, C., Mendoza, L., *Biochem. Syst. Ecol.*, **23** (4), 459, 1995.
144. Jain, N., Yadava, R., *J. Chem. Res., Synop.*, **7**, 265, 1995.
145. Stevens, J. F., Hart, H., Wollenweber, E., *Phytochemistry*, **39** (4), 805-13, 1995.

146. Malan, E., *Phytochemistry*, **40** (5), 1519-21, 1995.
147. Grampurohit, N. D., Baichwal, M. R., Jolly, C. I., *Indian J. Nat. Prod.*, **10** (2), 8-12, 1995.
148. A. A. Craveiro, F. J. A. Matos and J. W. Alencar, Kovats Indices as a Prelection Routine in Mass Spectra Library Search of Volatiles. *J. Nat. Prod.* **47**, 890-892, 1984.
149. E. Stenhagen, S. Abrahamson and W. McLafferty, *Registry of Mass Spectra Data*. J. Willey & Sons, New York, 1974.
150. R. S. Keller e G. A. W. Milne, *Mass Spectral Data Base*. Governement Printing Office, Washington, DC, 1974.
151. R. P. Adams, Identification of Essential Oils by Ion Trap Mass Spectrometry. Academic Press, San Diego, 1989.
152. Williams, G., Kennedy, G. G., Yamamoto, R. T., Thacher, J. D., Bordner, J., *Science*, **207**, 22, 1980.
153. Razdan, T. K., Harkar, S., Qadri, B., Qurishi, M. A. and Khuroo, M. A., *Phytochemistry*, **27** (6), 1890-1892, 1988.
154. Carvalho, L., Seita, J., *Fitoterapia*, **66** (3), 273, 1995.
155. Campos, A. M., Khac, D. D. and Fetizon, M., *Phytochemistry*, **26** (10), 2819-2823, 1987.
156. Agrawal, P. K., *Carbon 13 NMR of Flavonoids*, Elsevier, Nelterlands, 1989.
157. Parsons, I. R., Gray, A. I., Waterman, P. G., *J. Nat. Prod.*, **56** 1), 46-53, 1993.
158. Do Nascimento, M. C., Dias, R. L. V. and Mors, W. B., *Phytochemistry*, **15**, 1553-1558, 1976.
159. Do Nascimento, M. C. and Mors, W. B., *Phytochemistry*, **20**, 147-152, 1981.
160. Reddy, K. C., Kumar, K. A., Srimannarayana, G., *Phytochemistry*, **22**, 800, 1983.
161. Magalhães, A., F., Tozzi, A., M., G., A., Sales, B., H., L., N., Magalhães, E., G., *Phytochemistry*, **42**(5), 1459-1471, 1996.
162. Braz Filho, R., Gottlieb, O. R. e Viegas Assumpção, R. M., *An. Acad. Brasil. Ciênc.*, **42** (supl.), 111-113, 1970.
163. Chapman & Hall, *Dictionary of Organic Compounds*, 5^a ed., New York, London, Toronto, 1982.
164. Chaturvedi, R., Pant, N., Garg, H. S. and Bhakuni, D. S., *J. Nat. Prod.*, **50**, 265-268, 1987.