

CONTRIBUIÇÃO AO CONHECIMENTO QUÍMICO DE PLANTAS DO NORDESTE
Pterodon polygalaeiflorus Benth.

DÉLCIO DIAS MARQUES

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À COORDENAÇÃO DO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
FORTALEZA - 1984

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

Dêlcio Dias Marques

TESE APROVADA EM _____

EXAMINADORES

Profa. Ma. Iracema L. Machado
Orientadora

Prof. Raimundo Braz Filho
Univ. Fed. Rural do Rio de Janeiro

Prof. Fco. José de Abreu Mattos
Univ. Federal do Ceará

À Gizelda, minha esposa e nosso
filho Tiago, com grande amor.

Ao meu pai e a memória de minha
mãe, que me motivaram para o estudo.

Aos meus irmãos, com todo amor.

"Se pudesse alcançar o lugar mais alto de Atenas, ergueria minha voz e diria: que pretendeis vós, concidadões meus, que vos empenhais ao máximo em acumular riqueza e gastais tão pouco tempo com vossos filhos, em cujas mãos tereis de deixar tudo um dia?"

Sócrates

Este trabalho foi realizado sob a orientação da Profa. MARIA IRACEMA LACERDA MACHADO do DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA, da Universidade Federal do Ceará.

SUMÁRIO	Página
AGRADECIMENTOS	viii
RESUMO	x
ABSTRACTS	xi
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE QUADROS	xviii
LISTA DE ESQUEMAS	xix
1 - INTRODUÇÃO	1
1.1.- Interesse pela planta	1
1.2 - Descrição botânica da espécie	2
2. DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL DOS CONSTITUINTES QUÍMICOS DE <i>Pterodon polygalaeiflorus</i> Benth.	4
2.1 - Pp-1 a Pp-5, Pp-9 e Pp-12-0Ac	4
2.1.1 - Pp-1	8
2.1.2 - Pp-2 e Pp-9	10
2.1.3 - Pp-3	12
2.1.4 - Pp-4	16
2.1.5 - Pp-5	19
2.1.6 - Pp-12-0Ac	21
2.2.- Interpretação dos espectros de massa de Pp-1 a Pp-5 e Pp-9 e Pp-12-0Ac	24
2.3 - Pp-10-0Ac	56
2.4 - Pp-8-0Ac	68
2.5 - Pp-11	78
2.6 - Pp-7 e Pp-6	83

	Página
2.6.1. - Pp-7	83
2.6.2. - Pp-6	84
2.6.3. - Principais caminhos de fragmentação dos triterpenos	85
3. PARTE EXPERIMENTAL	97
3.1. MATERIAL E MÉTODOS	97
3.1.1. - Teste de Gibbs	97
3.1.2. - Preparação do reagente de Gibbs	97
3.1.3. - Oxidação de Pp-8-OAc e Pp-10-OAc com $FeCl_3$	98
3.1.4. - Cromatografia de papel	98
3.1.5. - Espectrometria	99
3.1.6. - Propriedades físicas	100
3.2. Isolamento dos constituintes fixos do cerne e do alburno de <i>Pterodon polygalaeiflorus</i> Benth	101
3.3. Obtenção dos extratos	101
3.4. Elaboração do extrato acetônico do cerne	101
3.4.1. Elaboração do eluato clorofórmio	102
3.4.2. Elaboração do eluato clorofórmio acetona 1:1	102
3.4.3. Elaboração do eluato acetônico	103
3.5. Elaboração do extrato acetônico do alburno	103
3.5.1. Elaboração do eluato clorofórmio	104
3.6. Obtenção de derivados	104
3.6.1. Acetilação de Pp-3	104
3.6.2. Metilação de Pp-3	104
3.6.3. Acetilação de Pp-6	105

4 - CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DAS SUBS-
TÂNCIAS ISOLADAS DE *Pterodon polygalaeiflorus*
Benth. e seus derivados

108

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

124

AGRADECIMENTOS

Cumpre-me apresentar minha gratidão.

Aos professores, MARIA IRACEMA LACERDA MACHADO, CARLOS HUMBERTO S. ANDRADE e FRANCISCO JOSÉ DE ABREU MATOS, membros do Comitê de Tese e particularmente a primeira, orientadora, por sua dedicação e amizade além de sua criteriosa orientação.

Ao professor Raimundo Braz Filho, por sua valiosa contribuição na interpretação dos espectros das substâncias descritas além de informações que contribuíram para elaboração deste trabalho.

Ao professor Afrânio Aragão Craveiro, por sua amizade e dedicação ao Curso de Pós-Graduação da Universidade Federal do Ceará.

Ao professor José Wilson de Alencar, por sua valiosa colaboração na elaboração deste trabalho.

Aos professores do Curso de Pós-Graduação da Universidade Federal do Ceará, responsáveis pelo embasamento teórico da nossa formação profissional.

Aos professores Prisco Bezerra e Afrânio Gomes Fernandes pela descrição botânica da espécie estudada.

À professora Miriam Pinheiro de Sousa, por sua boa vontade em auxiliar-me na correção dos textos.

Aos colegas do Curso de Pós-Graduação, Pedro Alberto, Angela Martha, Zeneide, Liduina, Pericles, Rubens e Wellington, por sua amizade, e também aos funcionários do laboratório, da central

analítica e da secretaria de Pós-Graduação, as senhoras Maria Vilani Alencar (datilógrafa), Luiza Alcântara S. Leão (Bibliotecária) bem como a todas as pessoas que tenham influenciado positivamente a realização deste trabalho.

A CAPES e ao CNPq pelas bolsas de Graduação e Pós-Graduação.

A Universidade Federal do Acre, pelo auxílio recebido.

Ao NPPN da Universidade Federal do Rio de Janeiro pela consecução de vários espectros.

RESUMO

Do extrato acetônico do cerne de *Pterodon polygalaeiflorus* Benth. (Leguminosae) foram isoladas sete isoflavonas, uma catequina e uma dihidroaurona. No extrato acetônico do alburno verificou-se a ocorrência do ácido p-metoxibenzóico, lupeol e do álcool betulínico.

As isoflavonas foram identificadas como: 6,7-dimetoxi-3',4'-metilenodioxiiisoflavona (Pp-1), 2',3',4',6,7-pentametoxiiisoflavona (Pp-2), 3',6,7-trimetoxi-4'-hidroxiiisoflavona (Pp-3), 3',4',6,7-tetrametoxiiisoflavona (Pp-4), 2',6,7-trimetoxi-3',4'-metilenodioxiiisoflavona (Pp-5), 2',4',5',6,7-pentametoxiiisoflavona (Pp-9) e 6-metoxi-7-hidroxi-3',4'-metilenodioxiiisoflavona (Pp-12). Destas duas são inéditas a 3',6,7-trimetoxi-4'-hidroxiiisoflavona e 6-metoxi-7-hidroxi-3',4'-metilenodioxiiisoflavona.

Para a dihidroaurona propõe-se a estrutura de C-7- β -D-glicopiranosil-4',6-dihidroxidihidroaurona, também inédita.

Quanto a catequina, também propõe-se a estrutura de um C-glicosídeo, sendo que, a ligação da ose com a aglicona ainda não foi definida. Trata-se provavelmente de uma nova substância natural.

As propostas estruturais das substâncias foram estabelecidas com base na análise de dados espectrais fornecidos pelas substâncias originais e seus derivados.

ABSTRACT

The wood of *Pterodon polygalaeiflorus* Benth (Leguminosae) was extracted with acetone and investigated by the methods used in organic chemistry for separating and analysing complexes mixtures.

From the heartwood of the species were isolated seven isoflavones, one dihydroaurone and a catechin.

From the Kernell were isolated and identified p-methoxy-benzoic acid, lupeol and betulinic alcohol.

The seven isoflavones identified were: 6,7-dimethoxy-3',4'-methylenedioxyisoflavone (Pp-1), 2',3',4',6,7-pentamethoxyisoflavone (Pp-2), 3',6,7-trimethoxy-4'-hydroxyisoflavone (Pp-3), 3',4',6,7-tetramethoxyisoflavone (Pp-4), 2',6,7-trimethoxyisoflavone (Pp-9) e 6-methoxy-7-hydroxy-3',4'-methylenedioxyisoflavone (Pp-12). From these 3',6,7-trimethoxy-4'-hydroxyisoflavone and 6-methoxy-7-hydroxy-3',4'-methylenedioxyisoflavone were new.

The catechin is probably new and was identified as a C glycoside on which the ose-aglycone band was not clarified.

The dihydroaurone is also a new compound for which the structure C-7- β -D-glycopyranosyl-4',6-dihydroxy-dihydroaurone has been proposed.

The structure of the latter compound as well as the structures of the compounds cited before were afforded on the basis of the spectral data from the substances themselves and their derivatives.

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 - Espectro no I.V. de Pp-1.....	26
Figura 2 - Espectro no I.V. de Pp-2.....	26
Figura 3 - Espectro do I.V. de Pp-9.....	27
Figura 4 - Espectro no I.V. de Pp-3.....	28
Figura 4a- Espectro no I.V. de Pp-3-0Ac.....	29
Figura 4b- Espectro no I.V. de Pp-3-Me.....	30
Figura 5 - Espectro no I.V. de Pp-4.....	31
Figura 6 - Espectro no I.V. de Pp-5.....	31
Figura 7 - Espectro no I.V. de Pp-12-0Ac.....	32
Figura 8 - Espectro no U.V. de Pp-1 em meio <u>neu</u> tro e com adição de NaOH.....	33
Figura 9 - Espectro no U.V. de Pp-2 em meio <u>neu</u> tro e com adição de NaOH.....	33
Figura 10 - Espectro no U.V. de Pp-9 em meio <u>neu</u> tro e com adição de NaOH.....	34
Figura 11 - Espectro no U.V. de Pp-3 em meio <u>neu</u> tro e com aditivos.....	35
Figura 12 - Espectro no U.V. de Pp-4 em meio <u>neu</u> tro e com adição de NaOH.....	36
Figura 13 - Espectro no U.V. de Pp-5 em meio <u>neu</u> tro e com adição de NaOH.....	36
Figura 14 - Espectro no U.V. de Pp-12-0Ac em meio neutro.....	37
Figura 15 - Espectro de RMN ¹ H de Pp-1(CDCl ₃ , 60MHz)...	38
Figura 15a- Espectro de RMN ¹ H de Pp-1(CF ₃ CO ₂ H, 60MHz) .	39

Figura 16 - Espectro de RMN ¹ H de Pp-2(CDCl ₃ , 100MHz).....	40
Figura 17 - Espectro de RMN ¹ H de Pp-9(CDCl ₃ ,100MHz)..	41
Figura 18 - Espectro de RMN ¹ H de Pp-3(CF ₃ CO ₂ H , 60MHz).....	42
Figura 18a- Espectro de RMN ¹ H de Pp-3-OAc(CDCl ₃ , 100MHz).....	43
Figura 18b- Espectro de RMN ¹ H de Pp-3-Me(CDCl ₃ , 100MHz).....	44
Figura 19 - Espectro de RMN ¹ H de Pp-4(CDCl ₃ ,100MHz)..	45
Figura 20 - Espectro de RMN ¹ H de Pp-5 (CDCl ₃ , 60MHz).....	46
Figura 20a- Espectro de RMN ¹ H de Pp-5 (CF ₃ CO ₂ H , 60MHz).....	47
Figura 21 - Espectro de RMN ¹ H de Pp-12-OAc(CDCl ₃ , 60MHz).....	48
Figura 22 - Espectro de massa de Pp-1.....	49
Figura 23 - Espectro de massa de Pp-2.....	49
Figura 24 - Espectro de massa de Pp-9.....	49
Figura 25 - Espectro de massa de Pp-3.....	50
Figura 25a- Espectro de massa de Pp-3-OAc.....	51
Figura 25b- Espectro de massa de Pp-3-Me.....	52
Figura 26 - Espectro de massa de Pp-4.....	52
Figura 27 - Espectro de massa de Pp-5.....	52
Figura 28 - Espectro de massa de Pp-12-OAc.....	53
Figura 29 - Espectro de I.V. de Pp-10-OAc.....	63
Figura 30 - Espectro de RMN ¹ H de Pp-10-OAc(CDCl ₃ , 100MHz).....	64

	Página
Figura 31 - Espectro de massa de Pp-10-OAc.....	65
Figura 32 - Espectro de RMN ¹³ C de Pp-10-OAc (CDCl ₃).....	66
Figura 33 - Espectro no U.V. de Pp-8-OAc.....	72
Figura 34 - Espectro de RMN ¹ H de Pp-8-OAc(CDCl ₃ , 60MHz).....	73
Figura 35 - Espectro de massa de Pp-8-OAc.....	74
Figura 35a- Espectro de massa de Pp-8-OAc amplia do.....	75
Figura 36 - Espectro de RMN ¹³ C de Pp-8-OAc(CDCl ₃).....	76
Figura 37 - Espectro de I.V. de Pp-11.....	79
Figura 38 - Espectro de RMN ¹ H de Pp-11(CF ₃ CO ₂ H, 60MHz).....	80
Figura 39 - Espectro de massa de Pp-11.....	81
Figura 40 - Espectro no I.V. de Pp-7.....	87
Figura 41 - Espectro no I.V. de Pp-6.....	88
Figura 41a- Espectro no I.V. de Pp-6-OAc.....	89
Figura 42 - Espectro de RMN ¹ H de Pp-7 (CDCl ₃ , 100MHz).....	90
Figura 42a- Espectro de RMN ¹ H do lupeol (CDCl ₃ , 60MHz).....	91
Figura 43 - Espectro de RMN ¹ H de Pp-6-OAc(CDCl ₃ , 100MHz).....	92
Figura 44 - Espectro de massa de Pp-7.....	93
Figura 45 - Espectro de massa de Pp-6.....	94
Figura 45a- Espectro de massa de Pp-6-OAc.....	95

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 - Absorções no infravermelho das substâncias Pp-1 a Pp-5, Pp-9 e Pp-12-0Ac (Frequência cm^{-1} , na região do infravermelho.....	5
Tabela 2 - Absorções das isoflavonas Pp-1 a Pp-5, Pp-9 e Pp-12-0Ac na região do ultravioleta.....	5
Tabela 3 - Deslocamento químico em δ , dos prótons H-2 e H-5 de Pp-1 a Pp-5, Pp-9 e Pp-12-0Ac ..	7
Tabela 4 - Integração e deslocamento químico dos prótons de Pp-1 (CDCl_3 , δ e TMS como referência interna).....	8
Tabela 5 - Integração e deslocamento químico dos prótons de Pp-2 e Pp-9 (CDCl_3 , δ e TMS como referência interna).....	11
Tabela 6 - Espectro U.V. de Pp-3 em meio neutro e com aditivos.....	13
Tabela 7 - Integração e deslocamento químico dos prótons de Pp-3 (CF_3COOH , δ , TMS como referência interna).....	13
Tabela 8 - Integração e deslocamento químico dos prótons de Pp-5 (CDCl_3 , δ , TMS como referência interna).....	17

Tabela 9 - Dados de RMN ¹ H de Pp-4 comparados com aqueles da 3',4',6,7-tetrametoxiisoflavona.....	19
Tabela 10 - Integração e deslocamento químico dos protons de Pp-5(CDCl ₃ , δ, TMS como referência interna).....	20
Tabela 11 - Integração e deslocamento químicos dos protons de Pp-12-OAc(CDCl ₃ , δ, TMS como referência interna).....	22
Tabela 12 - Deslocamento químico(δ, CDCl ₃) dos protons do anel heterocíclico em flavonas 2,3- <u>trans</u> e 2,3- <u>cis</u> -3-substituídas.....	59
Tabela 13 - Deslocamentos químicos (δ, CDCl ₃) dos protons da ose do glicosídeo(<u>23</u>) comparados com aqueles de Pp-10-OAc.....	60
Tabela 14 - Deslocamentos químicos (δ, CDCl ₃) dos grupos CH ₃ CO nos compostos(<u>23</u> , <u>24</u> , <u>25</u>) comparados com aqueles de Pp-10-OAc.....	60
Tabela 15 - Deslocamentos químicos (δ, CDCl ₃) dos carbonos de flavonas 3-substituídas(<u>28</u> , <u>29</u>) comparados com aqueles de Pp-10-OAc.....	61
Tabela 16 - Dados de RMN ¹³ C(δ, CDCl ₃) da β-glicose-OAc comparado com os de Pp-10-OAc.....	61
Tabela 17 - Comparação dos dados de RMN ¹³ de Pp-8-OAc com aquele da literatura.....	70

Tabela 18 - Dados de RMN ¹³ C de β-glicose-OAc com parados com os de Pp-8-OAc.....	71
Tabela 19 - Dados dos espectros no I.V. de Pp-6 e Pp-7.....	83
Tabela 20 - Espectro de RMN ¹ H de Pp-6-OAc.....	86

LISTA DE QUADROS

	Página
Quadro 1 - Principais caminhos de fragmentação das isoflavonas isoladas de <i>Pterodon polygalaeiflorus</i> no espectrômetro de massa.....	54
Quadro 2 - Modelos usados para correlacionar os dados dos espectros de RMN ¹³ C e RMN ¹ H com aquele de Pp-10-OAc.....	62
Quadro 3 - Fragmentação proposta para Pp-10-OAc no espectrômetro de massa.....	67
Quadro 4 - Principais caminhos de fragmentação de Pp-8-OAc no espectrômetro de massa.....	77
Quadro 5 - Principais caminhos de fragmentação de Pp-11 no espectrômetro de massa.....	82
Quadro 6 - Principais caminhos de fragmentação dos triterpenos no espectrômetro de massa.....	96

LISTA DE ESQUEMAS

	Página
Esquema 1 - Metilação de Pp-3 com sulfato de di- metila.....	15
Esquema 2 - Acetilação de Pp-3.....	15
Esquema 3 - Fracionamento do extrato acetônico do cerne de <i>Pterodon polygalaeiflorus</i> Benth....	106
Esquema 4 - Fracionamento do extrato acetônico do alburno de <i>Pterodon polygalaeiflorus</i> Benth.....	107

1. INTRODUÇÃO

1.1. Interesse pela planta

Pterodon polygalaeiflorus Benth é conhecida vulgarmente no Estado do Piauí pelos nomes de "bilro cangalheiro", "supupira branca"⁽¹⁾ e "faveiro".⁽²⁾ É uma planta do Nordeste que assume importância regional pela utilização de suas sementes em medicina popular (tratamento de dores de garganta) e por sua madeira utilizada em obras rurais.⁽³⁾

Os frutos de *Pterodon polygalaeiflorus* Benth, juntamente com os de outras quatro espécies nativas no Brasil⁽⁴⁾ *Pterodon pubescens* Benth, *Pterodon emarginatus* Vog, *Pterodon apparicioi* Pedersoli e *Pterodon abruptus* Benth já foram estudadas anteriormente para análise de ação profilática na esquistossomose. Observou-se que o óleo dos frutos tem ação protetora contra penetração da cercária do *Schistosoma mansoni*.⁽⁴⁾ Este fenômeno foi primeiro descrito por CAMPBELL e CUCKLER,⁽⁵⁾ que relataram semelhante ação do óleo de cedro, quando aplicado, topicamente, em camundongos. A primeira planta brasileira que apresentou esta propriedade profilática foi *Pterodon pubescens* Benth, conforme trabalho divulgado por MORS e seus colaboradores.^(6,7) Posteriormente isolou-se o 14,15-epoxigeraniolgeraniol⁽⁸⁾ ao qual se atribue a atividade. Em virtude deste resultado foram estudadas as outras quatro espécies. O óleo de *Pterodon abruptus* Benth não revelou a atividade biológica observada nas outras três espécies.⁽⁴⁾

São escassos os trabalhos publicados na literatura

sobre o estudo dos constituintes fixos da espécie *Pterodon polygalaeiflorus* Benth. Apenas uma publicação devida a SILVA e col.⁽⁹⁾ revelou a natureza flavonoídica dos componentes do cerne desta planta, do qual foram isoladas duas isoflavonas pentaoxigenadas identificadas como 2',6,7-trimetoxi-4',5'-metilennodioxí e 2',3',4',6,7-pentametoxiisoflavonas.

Considerando que os resultados até agora divulgados são ainda insuficientes, resolveu-se retomar o estudo desta espécie com o objetivo de esclarecer melhor a composição química desta planta nordestina.

1.2. Descrição Botânica da Espécie

Pterodon polygalaeiflorus Benth pertence a família *Leguminosae* e subfamília *Papilionatae*.⁽²⁾ Esta espécie é bastante comum no Nordeste do Brasil, sendo muito abundante nos Estados do Piauí e do Maranhão.

É árvore alta, glabra, porém tomentosa nos ramos novos, inflorescência e pecíolos, apresentando ainda as seguintes características morfológicas:

Folhas pinadas, sem estípulas, com 14-20 folíolos, pecíolo comum, tênue, terminando em mucron ou raramente apresentando-se mûtico; folíolos alternos ou subopostos, ovais ou oblongos, cartáceos, glabros, pelúcido-punctados, com o ápice retuso ou subbilobulado, a base arredondada, pecíolo bem visível.

Inflorescência: panícula de base folhosa, com belas flores que passam do violáceo para o róseo.

Cálice: de tubo brevíssimo, com as duas lacínias superiores petalóides, em forma de asas que envolvem o restante da flor e lábio inferior diminuto, agudamente tridentado. Corolla um pouco menor do que as asas do cálice, pétalas caducíssimas.

Estames: monadelfos, formando bainha fendida.

Ovário: estipitado, com um só óvulo.

Legume: comparado-drupáceo, oval a oblongo, suboblíquo, terminada a maturação do fruto, permanece o endocarpo como envoltório da semente e o restante do pericarpo desprende-se, separando-se em duas valvas.

O material em estudo foi coletado na fazenda Monte Alegre no município de Bom Jesus do Estado do Piauí em dezembro de 1977, sendo identificado pelos professores Prisco Bezerra e Afrânio Gomes Fernandes como *Pterodon polygalaeiflorus* Benth.

Cinco exsicatas da espécie provenientes de vários municípios dos Estados do Piauí e do Maranhão se encontram no Herbário do Departamento de Biologia da Universidade Federal do Ceará, sob os números de registros 7722, 3594, 2367, 6433 e 8808.

2. DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL DOS CONSTITUINTES QUÍMICOS DE *Pterodon polygalaeiflorus* BENTH.

O cerne e o alburno do espécimen em estudo, após serem submetidos aos processos usuais de extração e isolamento, conduziram ao isolamento de doze substâncias puras que foram denominadas por siglas contendo as letras iniciais da espécie seguida por números de 1 a 12. As substâncias foram identificadas por seus espectros no infravermelho, ultravioleta, RMN¹H, RMN¹³C e de massa. Detalhes sobre a extração e o isolamento se encontram na parte experimental (veja pág.97).

2.1. Pp-1 a Pp-5, Pp-9 e Pp-12-OAc

Os espectros de absorção na região do infravermelho (Figuras 1 a 7) de Pp-1 a Pp-5, Pp-9 e de Pp-12-OAc são semelhantes na faixa entre 1600 a 1500cm⁻¹ (Tabela 1), indicando que estas substâncias, provavelmente, apresentam o mesmo esqueleto carbônico e por este motivo, foram agrupados para análise espectroscópica. Todos apresentam absorções características de anel aromático, 1470 a 1610cm⁻¹, e de carbonila conjugada 1620 a 1650cm⁻¹. A feição destas bandas é bem característica de isoflavonas (Tabela 1). Um outro aspecto comum a todas elas, também observado nos espectros de infravermelho, é a ausência de absorção na região de hidroxilas, exceto no espectro de Pp-3.

Os espectros de absorção na região do ultravioleta (Figuras 8 a 14) confirmam sua natureza isoflavonoídica, pela presença de bandas com máximos de absorção na região de 245 -

270nm, referida como banda II, e na faixa 300-330nm conhecida como banda I. ^(10,11) (Tabela 2).

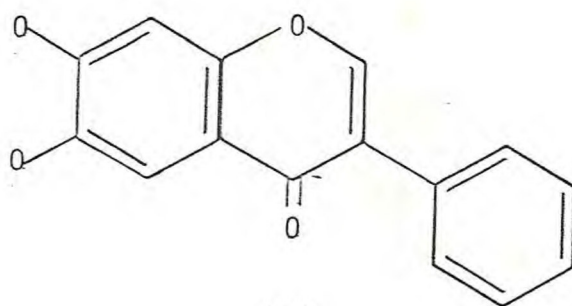
Tabela 1 - Absorções no infravermelho das substâncias Pp-1 a Pp-5, Pp-9 e Pp-12-OAc (Frequência cm^{-1}) na região do infravermelho.

Substâncias	Estiramento C=C do anel aromático	Estiramento C=O de carbonila conjugada
Pp-1	1620; 1605; 1500	1640
Pp-2	1610; 1590; 1510; 1480	1650
Pp-9	1600; 1500; 1470	1635
Pp-3	1590; 1510; 1470	1620
Pp-4	1600; 1500; 1480	1620
Pp-5	1635; 1615; 1500	1640
Pp-12-OAc	1610; 1480; 1470	1650, 1740

Tabela 2 - Absorções das isoflavonas Pp-1 a Pp-5, Pp-9 e Pp-12-OAc na região do ultravioleta.

Substâncias	$\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm)	
	Banda II	Banda I
Pp-1	266($\epsilon=20.489$); 297($\epsilon=13.997$)	319 ($\epsilon= 11.224$)
Pp-2	250($\epsilon=21.445$)	316 ($\epsilon= 11.940$)
Pp-9	218($\epsilon=25.270$); 256($\epsilon=12.300$)	305 ($\epsilon= 10.027$)
Pp-3	217($\epsilon=16.847$); 265($\epsilon=12.135$)	320 ($\epsilon= 5.730$)
Pp-4	218($\epsilon=28.835$); 262($\epsilon=21.438$)	318 ($\epsilon= 11.027$)
Pp-5	235($\epsilon=32.250$); 262($\epsilon=20.822$)	312 ($\epsilon= 23.965$)
Pp-12-OAc	255($\epsilon=22.766$); 292($\epsilon=13.067$)	319 ($\epsilon= 8.758$)

Os espectros de RMN¹H destas substâncias em CDCl₃ (Figuras 15 a 17 e 19 a 21) também são características de isoflavonas substituídas nas posições 6 e 7, principalmente pela presença de um sinal simples a 7,70δ (Tabela 3) correspondente ao proton H-5. A presença de mais um sinal simples^(1,2) em 8,00δ atribuído ao proton H-2 reforça essa proposição e permitiu propor a estrutura parcial (1). O espectro de RMN¹H da Pp-3 (Figura 18), insolúvel em CDCl₃ foi registrado em ácido trifluoracético e, por isso, apresenta o sinal do proton H-2 em campo mais baixo 8,80δ. Para comprovar essa absorção foram obtidos os espectros de RMN¹H de Pp-1 e Pp-5 (Figuras 15a e 20a) também em ácido trifluoracético (Tabela 3).

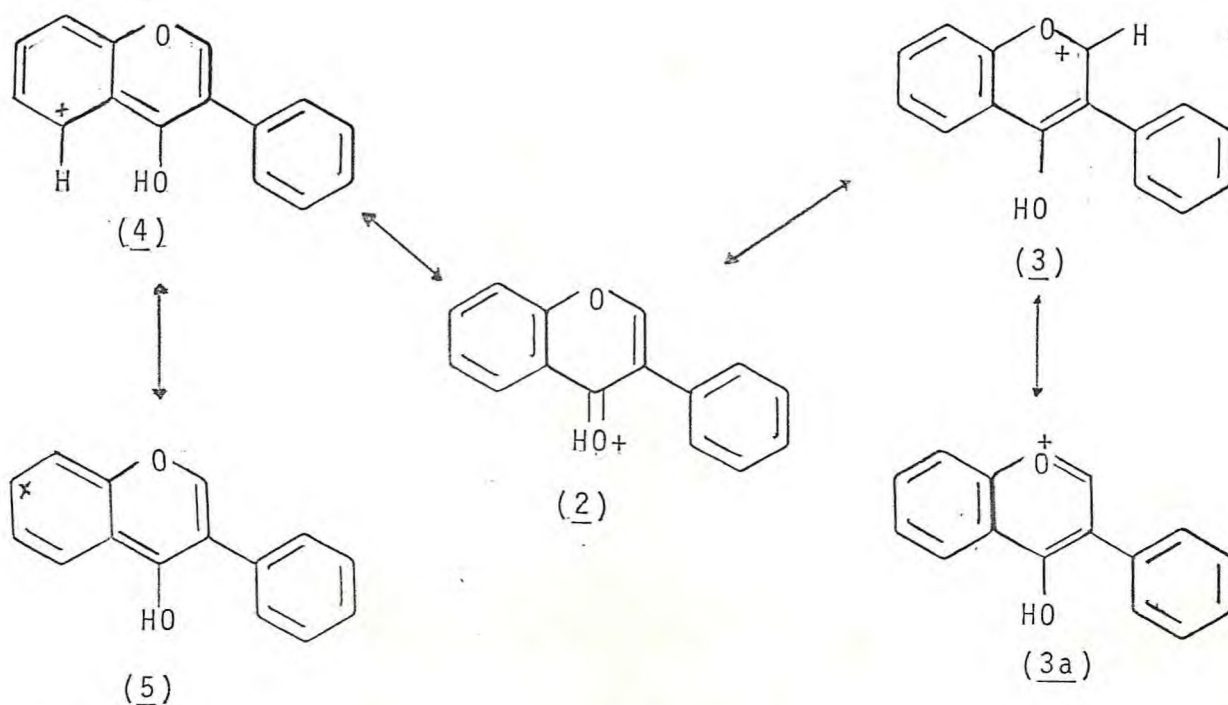


(1)

Tabela 3 - Deslocamento químico em δ , dos protons H-2 e H-5 de Pp-1 a Pp-5, Pp-9 e de Pp-12-OAc.

Substâncias	Proton H-2			Proton H-5		
	CDCl_3	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	$\Delta\delta$	CDCl_3	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	$\Delta\delta$
Pp-1	7,94	8,74	0,80	7,60	7,80	0,20
Pp-2	7,94			7,66		
Pp-9	8,05			7,67		
Pp-3		8,80			7,84	
Pp-4	7,98			7,65		
Pp-5	7,90	8,80	0,90	7,64	7,84	0,20
Pp-12-OAc	7,94			7,74		

O efeito de desproteção do ácido trifluoracético sobre os hidrogênios dos carbonos 2 e 5 foi atribuído às estruturas canônicas (2 a 4) que decorrem da protonação da carbonila. A estrutura (5) revela a desproteção em C-7.



2.1.1. Pp-1

A análise da curva de integração do espectro de RMN¹H (Figura 15) desta substância mostrou a presença de catorze protons (Tabela 4). Seis correspondem a duas metoxilas aromáticas representadas pelo sinal simples localizado em 4,00δ. Dois se devem aos protons H-2 e H-5, mencionado anteriormente (Tabela 3), e quatro foram atribuídos aos protons existentes nos anéis aromáticos A e B. A presença de um sinal simples em 5,97δ indicou a presença de um grupo metilenodioxi,^(13,14) que poderá ocupar as posições 6,7 no anel A conforme se discutiu no item 2.1, ou estar situados nos carbonos 3' e 4' do anel B. Essas informações permitiram propor duas estruturas parciais (6 e 7) para Pp-1, sendo que a formulação (7) incorpora o sistema 3',4'-metilenodioxi.

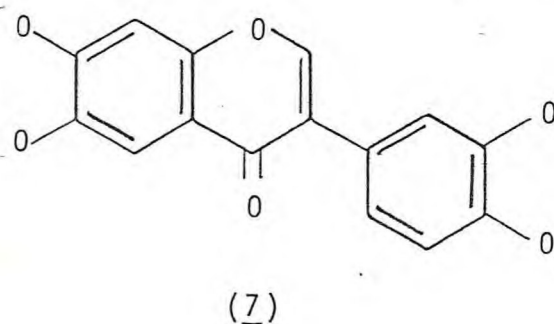
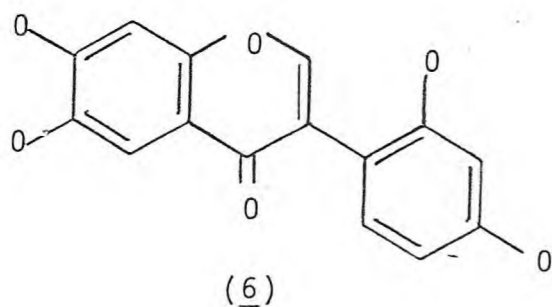
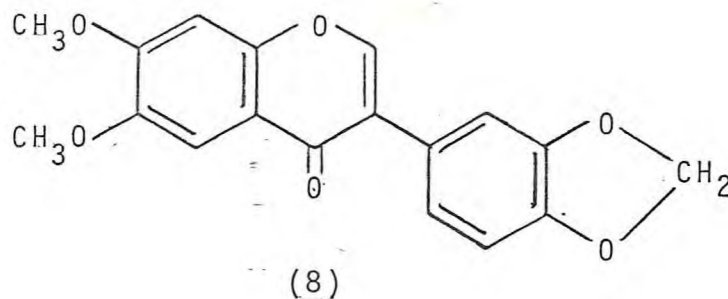


Tabela 4 - Integração e deslocamento químico dos protons de Pp-1 (CDCl₃, δ e TMS como referência interna).

Nº de protons	Tipos de protons	δ	J(Hz)
1	H-2	s 7,94	
1	H-Ar	s 7,60	
2	H-Ar	d,d 7,04	10,0 e 2,0
1	H-Ar	d 6,90	2,0
1	H-Ar	s 6,88	
2	-O ₂ CH ₂	s 5,97	
6	-OCH ₃	s 4,00	

O espectro de massa (Figura 22) apresentou o sinal referente ao íon molecular em 326 dalton, o que é compatível com a fórmula molecular $C_{18}H_{14}O_6$. A análise da fragmentação no espectrômetro de massa (Quadro 1), típica de isoflavonóide,⁽¹⁵⁾ foi decisiva, pois permitiu a localização do grupo metilenodioxí no anel B em face da presença do pico em m/z 146 dalton, eliminando a proposta estrutural parcial (6) e conduzindo à estrutura da 6,7-dimetoxi-3',4'-metilenodioxíisoflavona (8) para Pp-1.



O espectro de RMN¹H (Figura 15a) de Pp-1 em ácido trifluoracético revelou efeito de desproteção sobre os prótons H-2(8,74δ), H-5(7,80δ), H-8(7,47δ) e também sobre H-2',5' e 6' (7,04δ). As absorções das duas metoxilas, que no espectro em $CDCl_3$ absorvem em 4,00δ, foram deslocados para 4,22δ e 4,17δ.

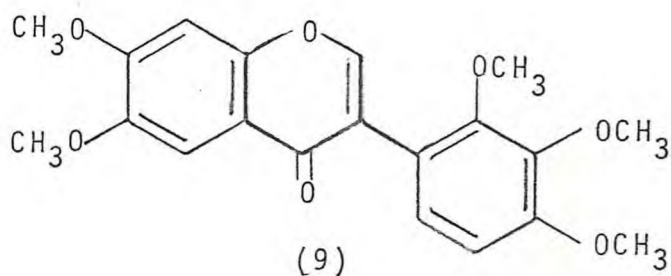
O efeito de desproteção diferente para os prótons das metoxilas pode ser explicado pela forma canônica (5).

Esta isoflavona foi isolada pela primeira vez da espécie *Milletia dura*,⁽¹⁶⁾ tendo sido sua estrutura comprovada por síntese.⁽¹⁷⁾ O ponto de fusão de Pp-1, 240-241°C, é também compatível com o registrado na literatura (p.f. 239-240°C).

2.1.2. Pp-2 e Pp-9

Embora os pontos de fusão de Pp-2 (p.f. 170-172°C) e de Pp-9 (p.f.169-172°C) sejam quase coincidentes, seus valores de Rf mostraram pequena diferença (Rf Pp-2 > Pp-9), o que nos levou a suspeitar que fossem isômeros.

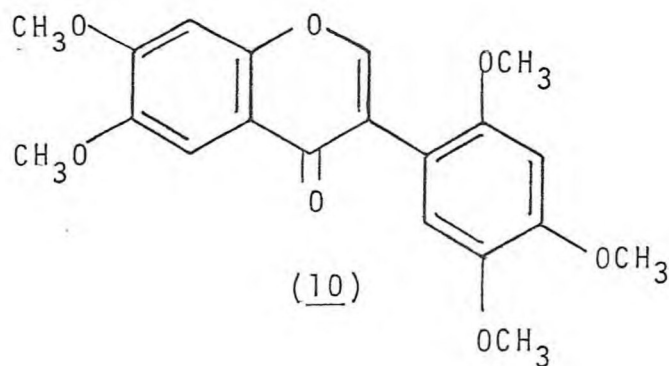
Pode-se deduzir do exame da curva de integração dos espectros de RMN¹H a 100MHz (Figuras 16 e 17) que a Pp-2 e a Pp-9 ostentam vinte protons (Tabela 5). Dezesesseis foram atribuídos a cinco metoxilas aromáticas e ao proton H-2. O espectro de Pp-2 apresentou na região de protons aromáticos dois sinais duplos, 7,08δ e 6,76δ (d, J=8,0Hz), e dois sinais simples, 7,66δ e 6,92δ, perfazendo um total de quatro protons, dois em posição orto, formando um sistema AB, e dois em posição para. Estes dados conduziram a proposta estrutural correspondente a da 2',3',4',6,7-pentametoxiisoflavona (9) para Pp-2. A literatura relata a presença desta substância em *Pterodon pubescens*,⁽¹⁸⁾ e em *Pterodon polygalaeiflorus*.⁽⁹⁾ O ponto de fusão de Pp-2 (170-172°C) é idêntico aquele registrado na literatura (p.f. 170-172°C).⁽¹⁸⁾



Os sinais dos quatro protons aromáticos de Pp-9 apresentam-se como sinais simples, localizados em 7,67 δ , 7,02 δ , 6,93 δ e 6,68 δ (Figura 16), representando dois pares de protons em posição para. Estes dados ofereceram como única alternativa a estrutura da 2',4',5',6,7-pentametoxiisoflavona(10). Esta isoflavona foi encontrada em *Cordyla africana*⁽¹⁹⁾ e seu ponto de fusão é compatível com o de Pp-9.

Tabela 5 - Integração e deslocamento químico dos protons de Pp-2 e Pp-9 (CDCl₃, δ e TMS como referência interna).

Nº de protons	Tipo de protons	δ	J(Hz)
Pp-2			
1	H-2	s 7,94	-
1	H-Ar	s 7,66	-
1	H-Ar	d 7,08	8,0
1	H-Ar	s 6,92	-
1	H-Ar	d 6,76	8,0
6	-OCH ₃	s 4,00	-
6	-OCH ₃	s 3,94	-
3	-OCH ₃	s 3,84	-
Pp-9			
1	H-2	s 8,05	-
1	H-Ar	s 7,67	-
1	H-Ar	s 7,02	-
1	H-Ar	s 6,93	-
1	H-Ar	s 6,68	-
6	O-CH ₃	s 4,00	-
3	O-CH ₃	s 3,97	-
3	O-CH ₃	s 3,88	-
3	O-CH ₃	s 3,80	-



2.1.3. Pp-3

Por ser praticamente insolúvel nos solventes usuais esta substância resistiu a várias tentativas de recristalização.

O espectro de absorção na região do infravermelho (Figura 4), revelou a presença de hidroxila fenólica, pela presença de absorção em 3240cm^{-1} .

O espectro na região do ultravioleta (Figura 11) confirmou a presença de pelo menos uma hidroxila fenólica, em face do espectro obtido com adição de hidróxido de sódio mostrar deslocamento bacterômico (Tabela 6). A possibilidade de hidroxila nas posições 7 e 5 foi afastada pois os espectros não revelaram modificação por adição de acetato de sódio e de tricloreto de alumínio, respectivamente.

Tabela 6 - Espectro U.V. de Pp-3 em meio neutro e com aditivos.

Solvente e aditivos	Banda II		Banda I
	MeOH λ_{\max} (nm)	MeOH λ_{\max} (nm)	MeOH λ_{\max} (nm)
MeOH	217	265	320
NaOH	217	-	300
NaOH+HCl	217	265	320
AcONa	217	265	320
AcONa+H ₃ BO ₃	217	265	320
AlCl ₃	217	265	320

A análise da curva de integração do espectro de RMN ¹H em ácido trifluoracético (Figura 18) mostrou a presença de quinze protons (Tabela 7), sendo que nove destes protons foram atribuídos a três metóxilas, representados pelos sinais 4,27 δ , 4,20 δ e 4,04 δ , e um ao proton H-2. Cinco protons apresentam-se representados por três sinais simples na região de protons aromáticos 7,84 δ (1H), 7,50 δ (1H) e 7,14 δ (3H).

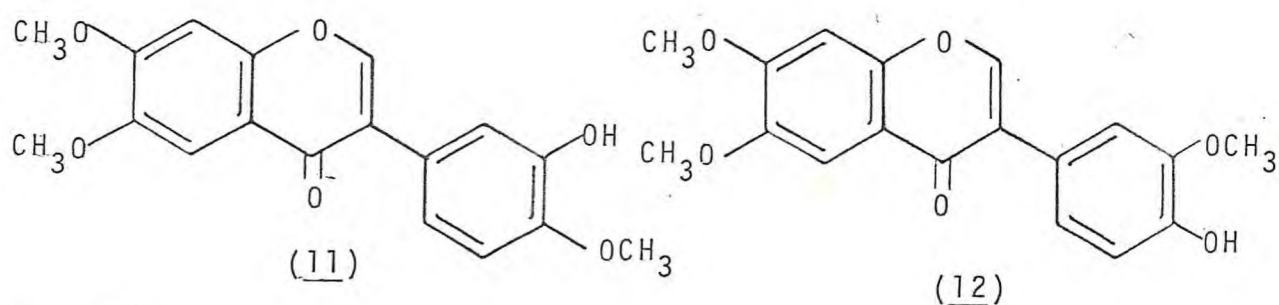
Tabela 7 - Integração e deslocamento químico dos protons de Pp-3 (CF₃COOH, δ , TMS como referência interna).

Nº de protons	Tipo de protons	δ	J(Hz)
1	H-2	s 8,80	-
1	H-Ar	s 7,84	-
1	H-Ar	s 7,50	-
3	H-Ar	s 7,14	-
3	-OCH ₃	s 4,27	-
3	-OCH ₃	s 4,20	-
3	-OCH ₃	s 4,04	-

O espectro de massa (Figura 25) mostrou pico correspondente ao íon molecular em 328 dalton, o que nos permite propor o esqueleto de uma isoflavona contendo quatro substituintes: três metoxilas e uma hidroxila, $(C_{15}H_6O_2)(OCH_3)_3(OH)$.

Fragmentação no espectrômetro de massa (Quadro 1), foi bastante útil para a distribuição de duas metoxilas no anel A devido o aparecimento do pico em m/z 180 dalton, e os outros dois substituintes no anel B, em face do pico m/z 148 dalton, justificados por uma fragmentação retro Diels-Alder.⁽¹⁵⁾ A ausência de substituintes na posição C-2', foi deduzida da inexistência de picos correspondentes a íons M^+-31 ou M^+-17 dalton.

Com estas informações duas propostas tornaram-se possíveis (11 e 12), afastando as outras duas que conflitam com a via normal de biossíntese.

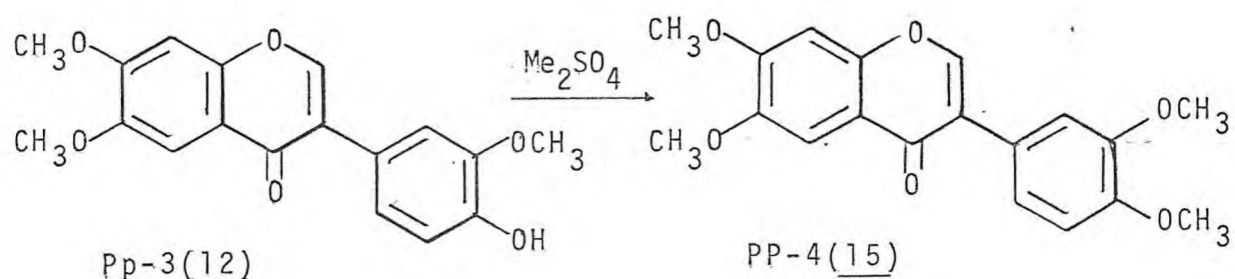


O teste de Gibbs negativo, tanto em cromatografia em camada delgada (não apresenta mancha colorida) como por espectrometria na região da luz visível (não ocorre absorção na região de 590 a 665nm), permitiu descartar a hipótese (11).

Assim, a estrutura correspondente a 3,6,7-trimetoxi -

4-hidroxiisoflavona (12) foi proposta para Pp-3.

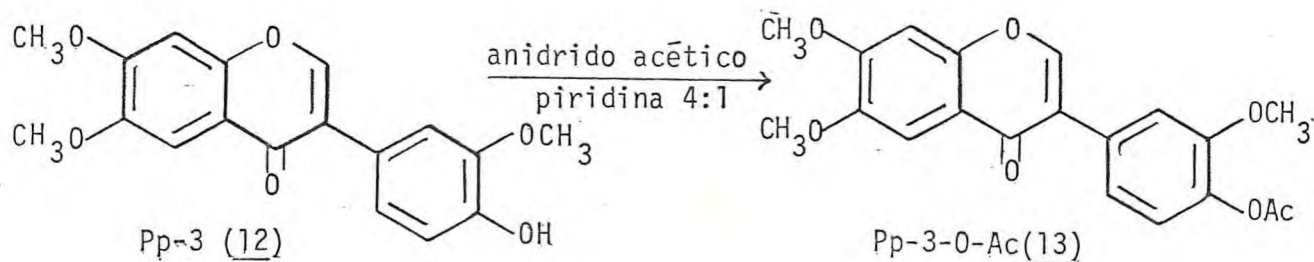
Tratando-se de uma nova isoflavona, transformou-se a Pp-3 (12) em Pp-4 (15) por metilação (Esquema 1).



Esquema 1 - Metilação de Pp-3 com sulfato de dimetila.

Ponto de fusão misto e comparação dos espectros I.V. (Figura 4b), de RMN¹H (Figura 18b) e de massa (Figura 25b) permitiram concluir que o produto de metilação é igual a Pp-4.

A substância Pp-3 foi também submetida a acetilação obtendo-se o derivado acetilado, igualmente inédito (Esquema 2)



Esquema 2 - Acetilação de Pp-3

Pp-3-OAc, apresenta-se como cristais, com ponto de fusão 116-118°C. Seu espectro de RMN¹H (Figura 18a) ostenta um sinal simples em 8,02δ, correspondente ao proton H-2 do anel heterocíclico, como também dois sinais simples centrados a 7,67δ e 6,92δ que foram atribuídos, respectivamente, aos protons H-5 e H-8. Os três protons H-2', 5' e 6', localizados no anel B, formam um sistema ABX, que deveria apresentar doze linhas, o que não foi observado no espectro de Pp-3-OAc. Observou-se apenas três linhas, sendo um sinal duplo centrado em 7,42δ (d, J=2Hz), correspondente ao proton H-2', e um sinal simples em 7,12δ correspondente aos protons H-5' e 6'. A simplificação relativa aos protons H-5' e H-6' pode ser atribuída ao desblindamento causado pela presença do grupo acetato em 4', fazendo com que a diferença entre os deslocamentos químicos dos dois núcleos H-5' e H-6' seja igual a zero e sua constante de acoplamento praticamente nula.

O espectro de RMN¹H revelou também dois sinais simples em 4,00δ e 3,90δ, relativos a três metoxilas aromáticas. O sinal simples em 2,34δ corresponde aos protons do grupo acetoxi em posição C-4'. (22)

O espectro de massa (Figura 25a, Quadro 1), mostrou o pico correspondente ao íon molecular em 370 dalton o que corresponde a adição de 42 u.m.a. em relação ao peso molecular de Pp-3.

2.1.4. Pp-4

Do eluato clorofórmico do extrato acetônico do cerne isolou-se um pó branco amorfo, que recebeu a sigla Pp-4. Sua

cristalização em metanol forneceu material cristalino de ponto de fusão 188-189°C.

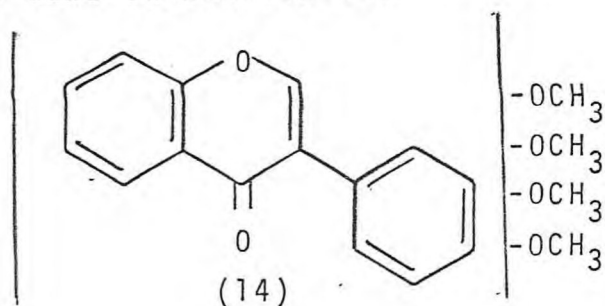
A análise da curva de integração do espectro de RMN¹ H (Figura 19) sugeriu a presença de dezoitos protons (Tabela 8). Treze deles foram correlacionados com quatro metoxilas aromáticas, cujos sinais estão centrados em 4,00δ (2-OMe), 3,94δ e 3,92δ, e ao proton H-2. Verificou-se também na região de protons aromáticos dois sinais duplos em 7,26δ (d, J=2,0Hz) e 6,93δ (d, J=8,0Hz), e um duplo sinal duplo em 7,08δ (d, d, J=2,0Hz e J=8,0Hz), formando um sistema ABX. Os sinais simples em 7,65δ e 6,88δ, foram atribuídos a H-5 e H-8, respectivamente.

Tabela 8 - Integração e deslocamento químico dos protons de Pp-5 (CDCl₃, δ, TMS como referência interna).

Nº de protons	Tipo de protons	δ	J(Hz)
1	H-2	s 7,98	-
1	H-Ar	s 7,65	-
1	H-Ar	d 7,26	2,0
1	H-Ar	d, d 7,08	2,0 e 8,0
1	H-Ar	d 6,93	8,0
1	H-Ar	s 6,88	-
6	-OCH ₃	s 4,00	-
3	-OCH ₃	s 3,94	-
3	-OCH ₃	s 3,92	-

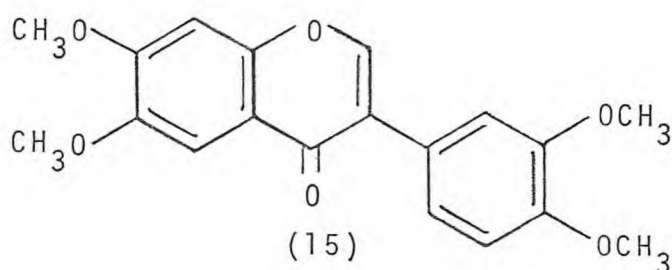
O espectro de massa (Figura 26) mostrou o sinal do pico molecular a 324 dalton, compatível com a fórmula molecular C₁₉H₁₈O₆. Estas informações espectrais permitiram propor a estrutura parcial de uma isoflavona (14) para a Pp-4 contendo

quatro metoxilas como substituintes.



A fragmentação do tipo retro Diels-Alder observada no espectrômetro de massa (Quadro 1), característica de isoflavonóides, ⁽¹⁵⁾ permitiu a localização de duas metoxilas no anel A, pico m/z 180 dalton, e as outras duas no anel B, com base no pico m/z 162 dalton.

A presença dos sinais simples em 7,65 δ e 6,88 δ no espectro de RMN ¹H (Figura 19) de Pp-4, absorções bastante características dos protons H-5 e H-8, respectivamente, a ausência de pico em $M^+ - 31$ dalton no espectro de massa e a via normal de biossíntese de isoflavonóides, permitiram considerar a Pp-4 como sendo a 3',4',6,7-tetrametoxiisoflavona (15). Esta substância, isolada pela primeira vez da espécie *Pterodon pubescens*, ⁽²³⁾ tem ponto de fusão 188-189°C, coincidente com aquele da substância natural (188-190°C) e da sintética ⁽²⁴⁾ (188-189°C).



Os dados espectrais de RMN^1H (Tabela 9) de Pp-4(15) são compatíveis com aqueles relatados na literatura,⁽²³⁾ embora alguma divergência seja observada no deslocamento químico dos protons H-2' e H-6'.

Tabela 9 - Dados de RMN^1H da Pp-4 comparados com aqueles da 3',4',6,7-tetrametoxiisoflavona.

	H-2	H-5	H-8	H-2'	H-5'	H-6'	OCH_3
Pp-4	7,98	7,65	6,88	7,26	6,93	7,08	4,00(2)
	s	s	s	d	d	d.d	3,94
				J=2,0Hz	J=8,0	J=8,0Hz	
						e J=20	3,92
Ref.23	8,00	7,67	6,90	7,10	6,94	7,32	3,99(2)
	s	s	s	d	d	d.d	3,94
				J=1,7Hz	J=9,1Hz	J=9,1Hz	
						e 1,7Hz	3,92

2.1.5. Pp-5

O espectro na região do infravermelho (Figura 6) mostrou absorções em 1640 e 950cm^{-1} que podem ser atribuídas respectivamente a carbonila conjugada e deformação $\delta\text{C-O}$ de metilenodioxí.⁽²⁵⁾

A integração dos protons no espectro de RMN^1H (Figura 20) mostrou a presença de dezesseis protons (Tabela 10). Dez foram atribuídos a três metoxilas aromáticas, cujos sinais estão centrados em $3,97\delta$ e $3,72\delta$, e um atribuído ao protons H-2

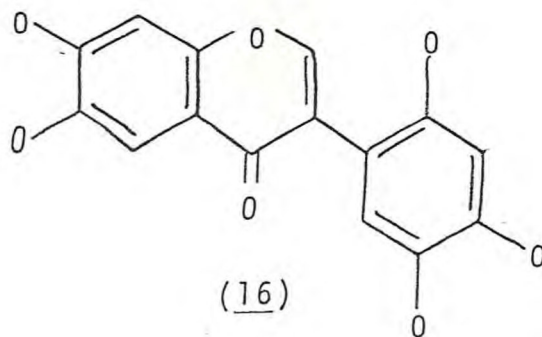
centrado em 7,90 δ . O sinal centrado em 3,72 δ corresponde ao grupo metoxila em posição C-2'.⁽¹⁹⁾ Quatro sinais simples que aparecem em 7,64 δ , 6,90 δ , 6,84 δ e 6,64 δ , perfazendo um total de quatro protons, foram atribuídos a dois pares de protons em posição para. A presença de um sinal simples em 5,94 δ , representando dois protons, confirmou o grupo metilenodioxí^(13, 14) sugerido pelo espectro no infravermelho.

Tabela 10 - Integração e deslocamento químico dos protons de Pp-5 (CDCl₃, δ e TMS como referência interna).

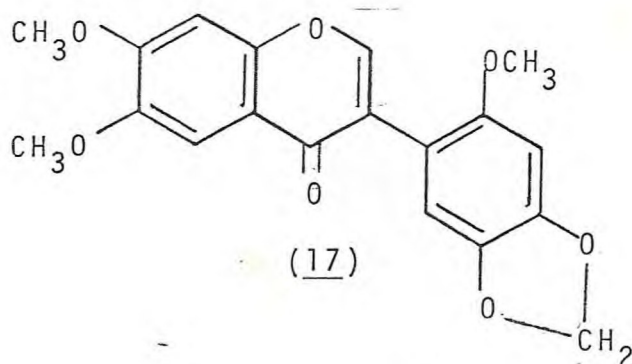
Nº de protons	Tipo de protons	δ	J(Hz)
1	H-2	s 7,90	-
1	H-Ar	s 7,64	-
1	H-Ar	s 6,90	-
1	H-Ar	s 6,84	-
1	H-Ar	s 6,64	-
2	-O ₂ CH ₂	s 5,94	-
6	-OCH ₃	s 3,97	-
3	-OCH ₃	s 3,72	-

No espectro de massa (Figura 27) pode-se observar o íon molecular em 356 dalton, compatível com a fórmula molecular C₁₉H₁₆O₇ e com a estrutura de uma isoflavona contendo cinco funções oxigenadas.

As informações do espectro de RMN¹H (Figura 20) nos permitiu localizar as funções oxigenadas nas posições 2', 4', 5', 6 e 7 (16). A análise da fragmentação no espectrômetro de massa, típica de isoflavonóides⁽¹⁵⁾ (Quadro 1), permitiu a



localização do grupo metilenodioxo no anel B pela presença dos picos em m/z 176 e 175 dalton. Assim, a estrutura 2',6,7-trimetoxi-4'5'-metilenodioxoisoflavona (17) foi proposta para Pp-5. O pico base em M^+ -31 dalton, oriundo da perda de metoxila da posição C-2' em isoflavonas, (15) está em acordo com esta dedução.



Os dados espectrais de RMN^1H da proposta estrutural (17) mostraram-se coincidentes com aqueles da literatura (16) que descreve a presença dessa isoflavona na espécie *Milletia dura*, isolada pela primeira vez, e da espécie *P. polygalaeiflorus*. (9)

O ponto de fusão de Pp-5 (236,7-237,7°C) também é compatível com aquele da literatura (233-234°C).

2.1.6. Pp-12-OAc

Acetilação de uma pequena parte de eluato acetona:clo

roformio 1:1 do extrato acetônico do cerne, permitiu o isolamento da substância que recebeu a sigla Pp-12-0Ac.

O espectro na região do infravermelho (Figura 7) mostrou absorção em 1740cm^{-1} , atribuída a carbonila de éster fenólico. (26)

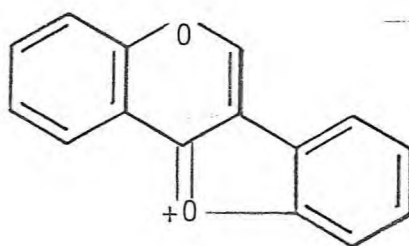
O espectro de RMN^1H (Figura 21) indicou pela curva de integração a presença de quatorze protons (Tabela 11). Destes, nove foram atribuídos a um grupo acetoxi, um grupo metoxila, um grupo metilenodioxí (13,14) e um ao proton H-2, cujos sinais simples estão centrados em 2,40 δ , 3,95 δ , 6,00 δ e 7,94 δ , respectivamente. Revelou também a presença de dois sinais simples na região de protons aromáticos centrados a 7,74 δ e 7,22 δ representando os protons H-5 e H-8. Os sinais dos outros protons aromáticos (H-2', H-5' e H-6') formam um sistema ABC (Tabela 11).

Tabela 11 - Integração e deslocamento químico dos protons de Pp-12-0Ac (CDCl_3 , δ , TMS como referência interna).

Nº de protons	Tipo de protons	δ	J(Hz)
1	H-2	s 7,94	-
1	H-Ar	s 7,74	-
1	H-Ar	s 7,22	-
1	H-Ar	d 7,00	8,0
1	H-Ar	d 6,88	8,0
1	H-Ar	d,d 6,82	8,0 e 2,0
2	$-\text{O}_2\text{CH}_2$	s 6,00	-
3	$-\text{OCH}_3$	s 3,95	-
3	$-\text{C}-\text{CH}_3$ O	s 2,40	-

2.2. Interpretação dos espectros de massa de Pp-1 a Pp-5 e Pp-9 a Pp-12-OAc.

Os espectros de massa dos compostos Pp-1 a Pp-5, Pp-9 e Pp-12-OAc, relatados como isoflavonas, mostraram um número distinto de picos que tiveram grande valor analítico. Exceto nos casos dos compostos acetilados, o pico base é o próprio íon molecular, devido a grande estabilidade das isoflavonas. Nos casos dos compostos acetilados, o pico base é aquele resultante da perda de ceteno a partir do íon molecular ($M^+ - CH_2 = C = O$). Em alguns casos o íon $M^+ - 1$ aparece com relativa estabilidade e, segundo ITAGAKI e cols.,⁽²⁸⁾ corresponde à espécie oxônio (20) resultante da perda de H da posição 2'.



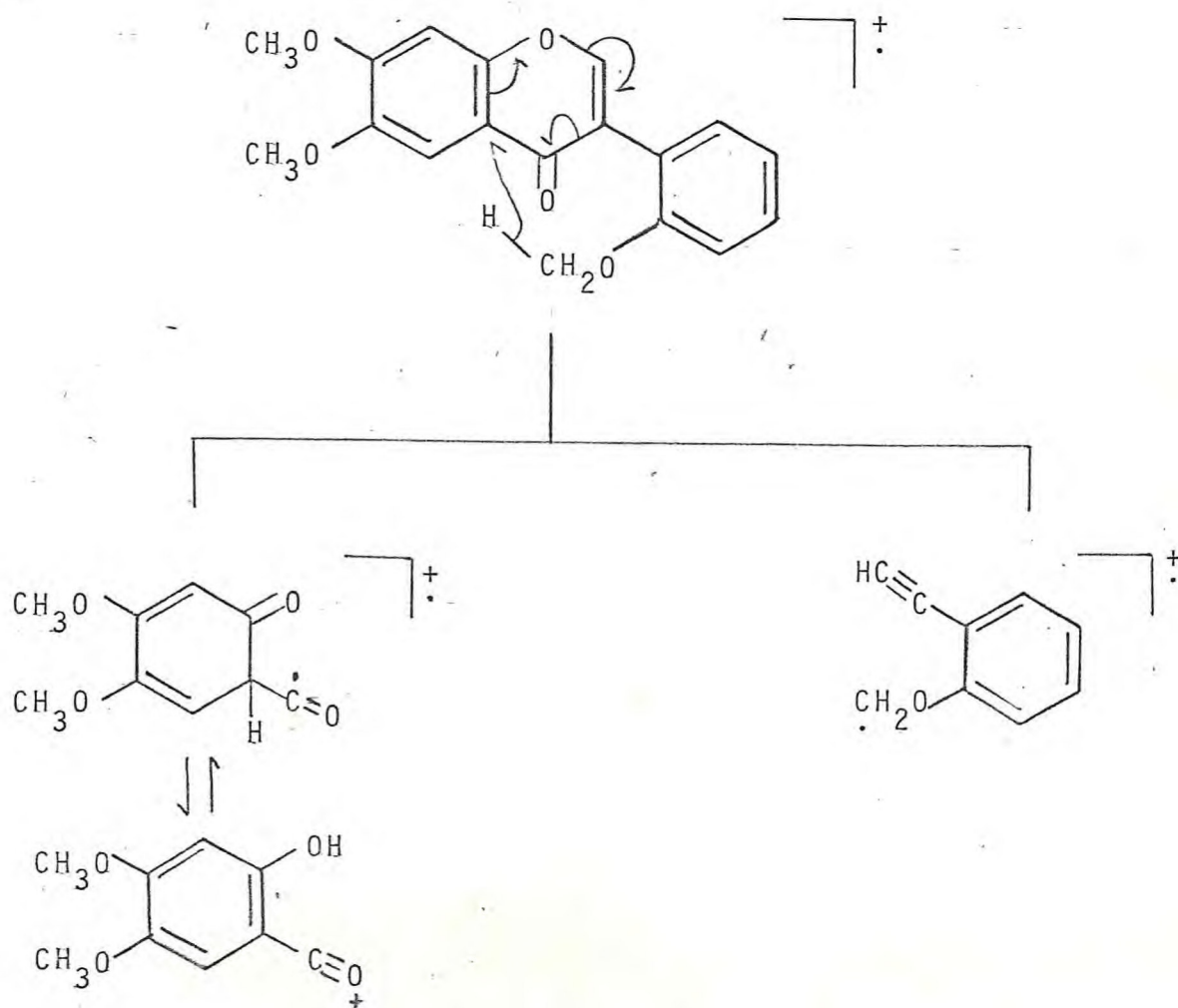
(20)

Os compostos Pp-2, Pp-5 e Pp-9 apresentam fragmento $M^+ - 31$, resultante da perda do grupo metoxila, característico de OMe em C-2'. Isoflavonas sem OCH₃ em 2' podem apresentar, o pico M-31 mas de baixa abundância relativa. De acordo com CAMPBEL e cols.⁽¹⁹⁾ isoflavonas que possuem grupo metoxila na posição 2' podem eliminar radical OMe resultando no íon $M^+ - 31$, formando um novo anel heterocíclico, de significativa abundância relativa.

A maioria das isoflavonas apresentam íon M-15, perda

de radical metila seguida de monóxido de carbono, ⁽¹⁹⁾ A baixa abundância relativa coloca estas fragmentações sem quase nenhum valor analítico.

A fragmentação do tipo retro Diels-Alder (RDA) é de grande valor analítico, embora sua abundância relativa dependa dos substituintes ⁽²⁹⁾ nos anéis aromáticos A e B. Todas as 6,7-metoxiisoflavonas apresentaram pico em m/z 180 dalton correspondente ao anel A, resultante da fragmentação do tipo RDA. A 2',6,7-metoxiisoflavona apresentou também pico em m/z 181 dalton. A formação deste íon com a migração do hidrogênio do grupo metoxila na posição 2' justifica a maior abundância relativa observada nestas substâncias. O mecanismo com participação do grupo metoxi ⁽¹⁹⁾ pode ocorrer como no esquema abaixo.



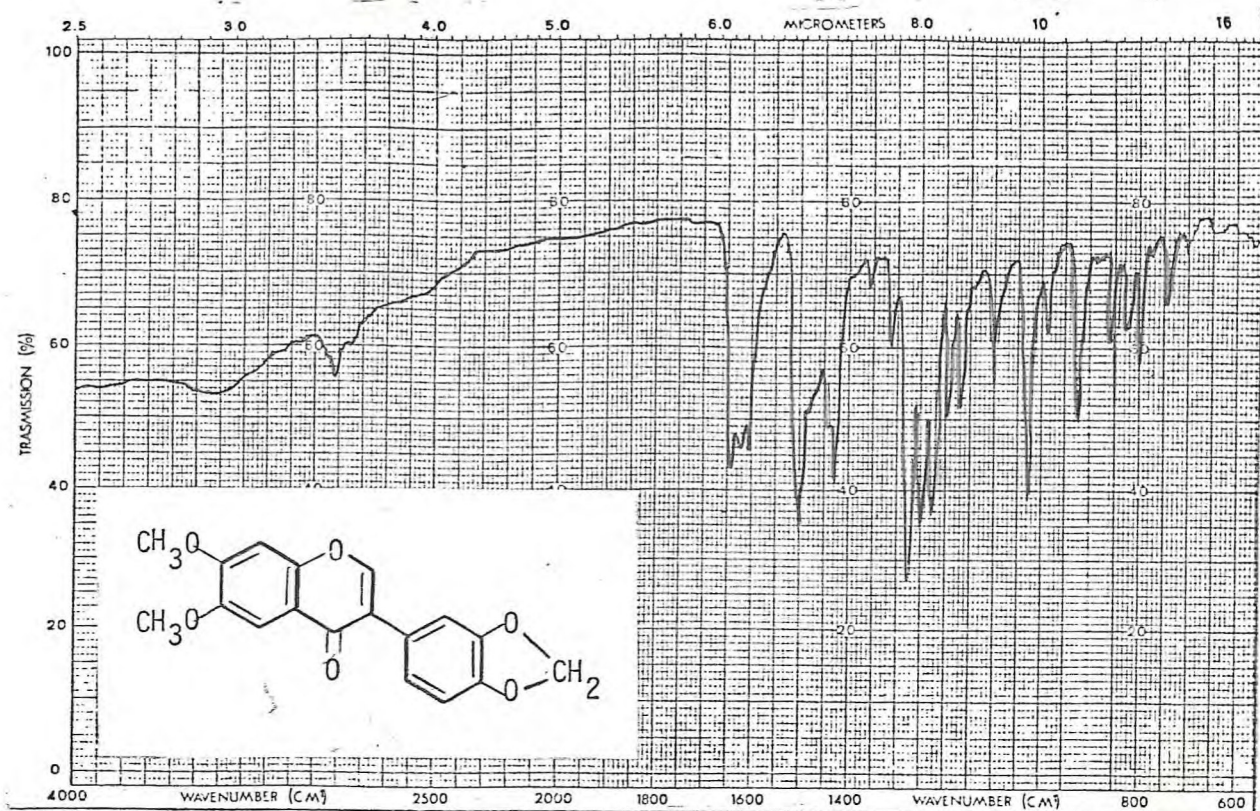


Figura 1 - Espectro no I.V. de Pp-1(Fase KBr)

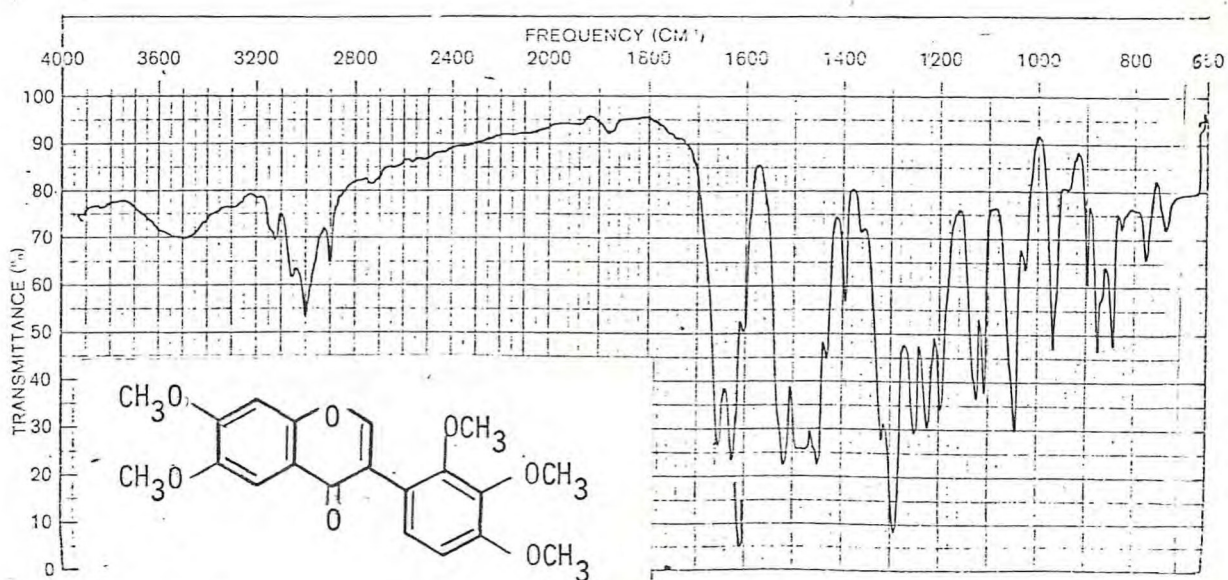


Figura 2 - Espectro no I.V. de Pp-2(Fase KBr)

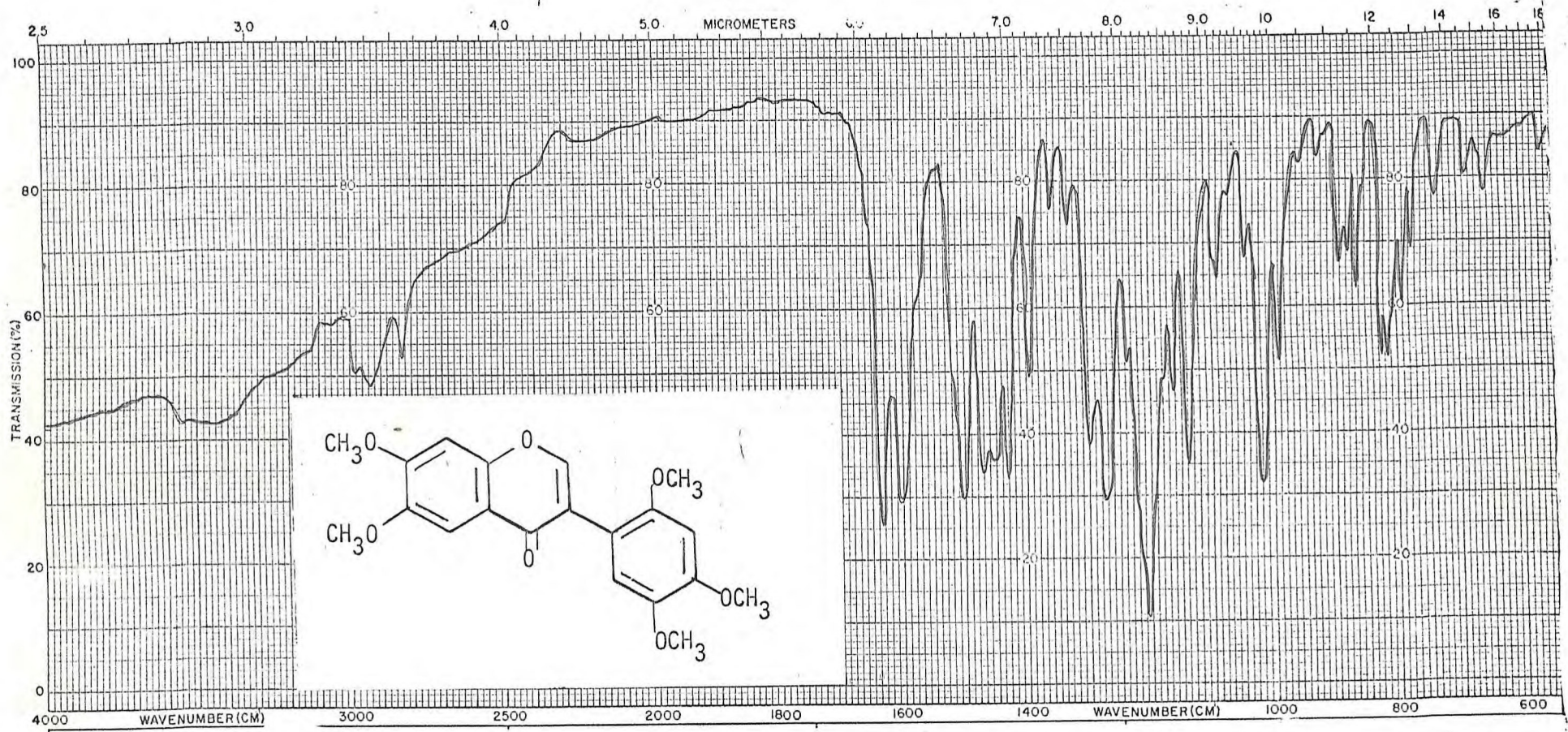


Figura 3 - Espectro no I.V. de Pp-9 (Fase KBr)

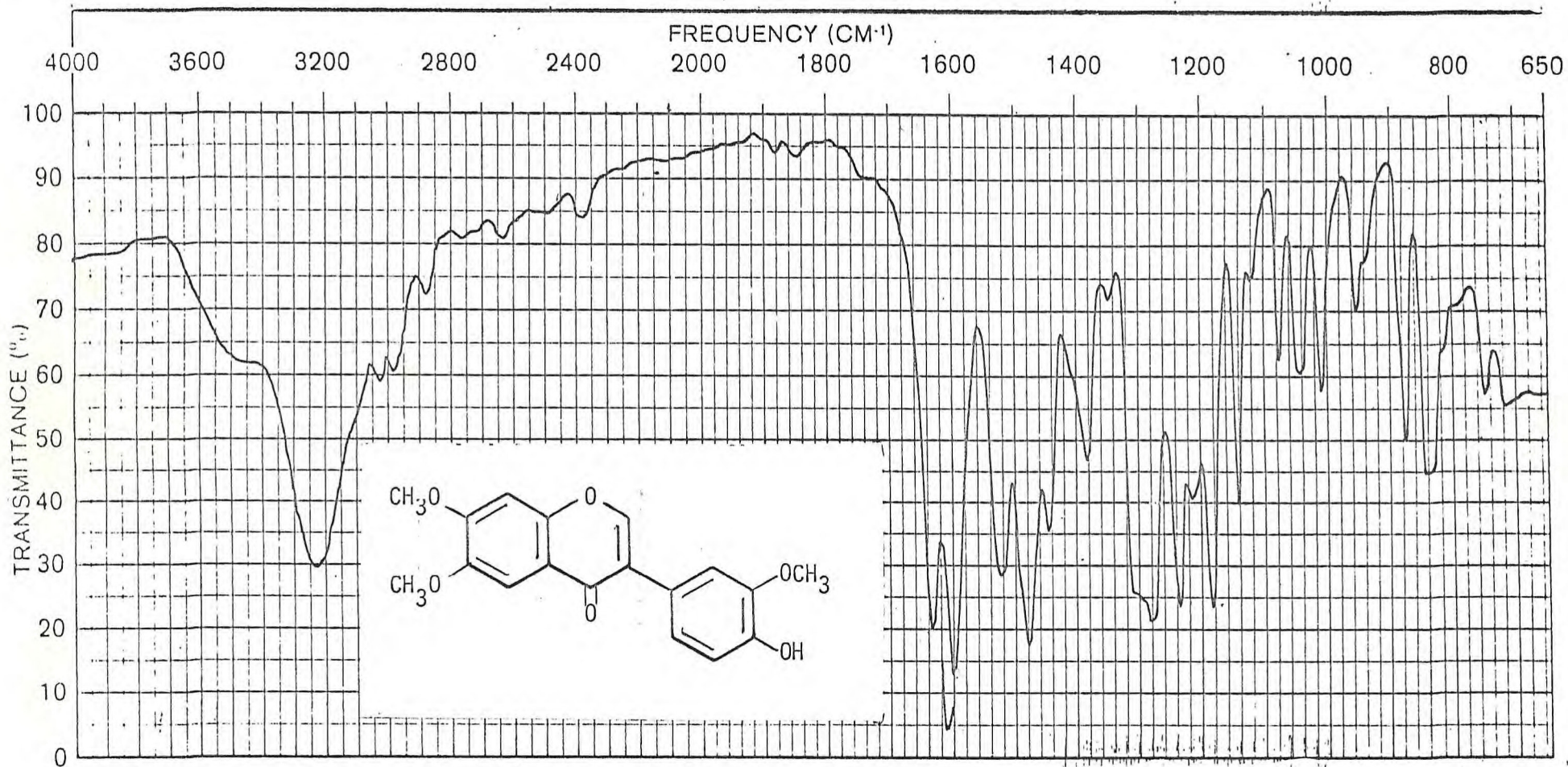


Figura 4 - Espectro no I.V. de Pp-3 (Fase KBr)

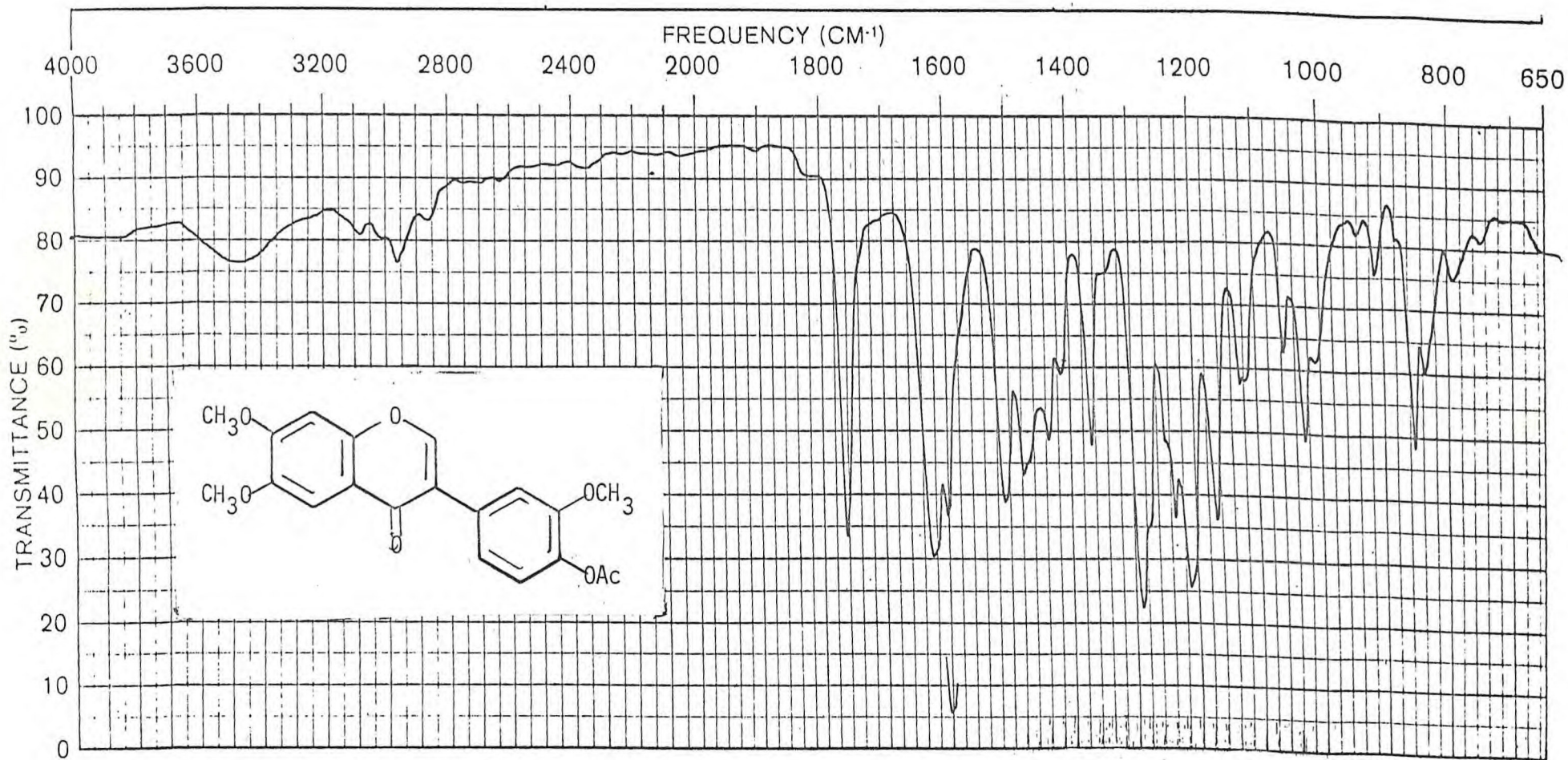


Figura 4a - Espectro no I.V. de Pp-3-OAc (Fase KBr)

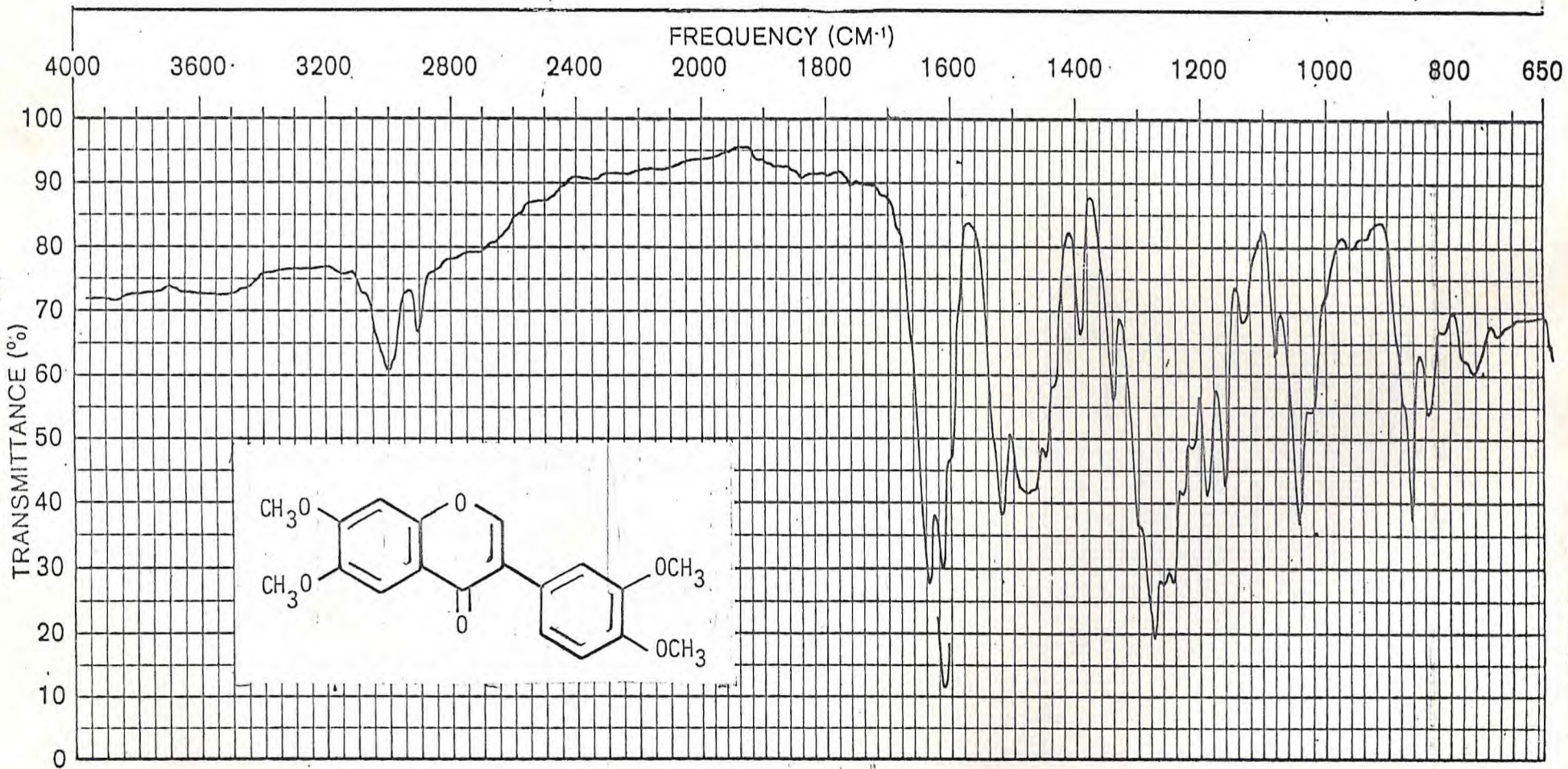


Figura 4b - Espectro no I.V. de Pp-3-Me (Fase KBr)

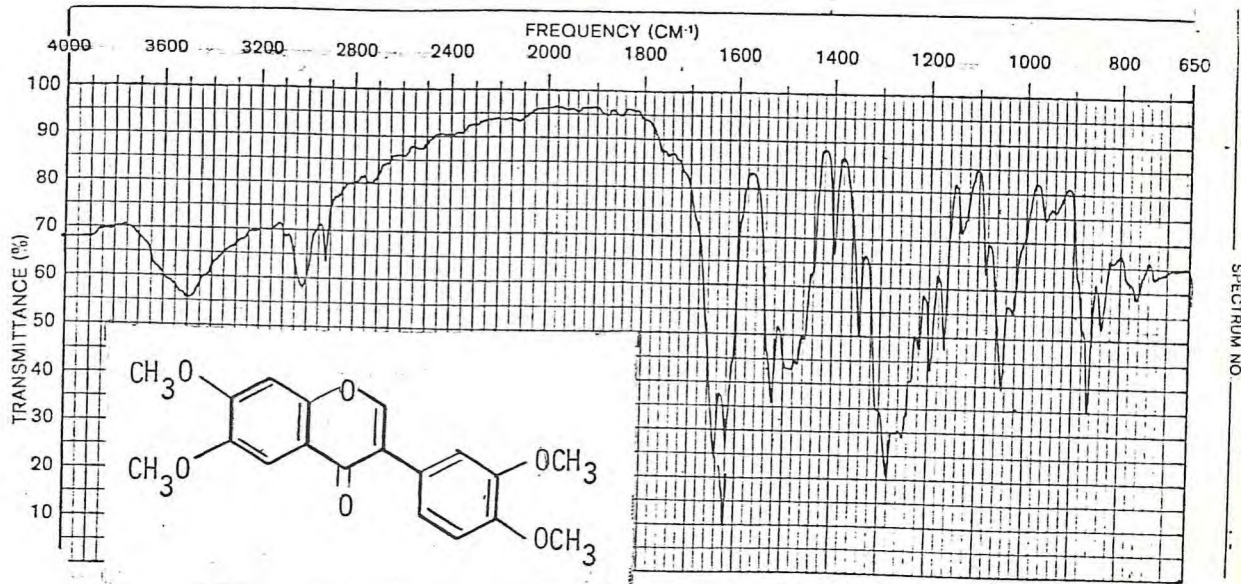


Figura 5 - Espectro no I.V. de Pp-4 (Fase KBr)

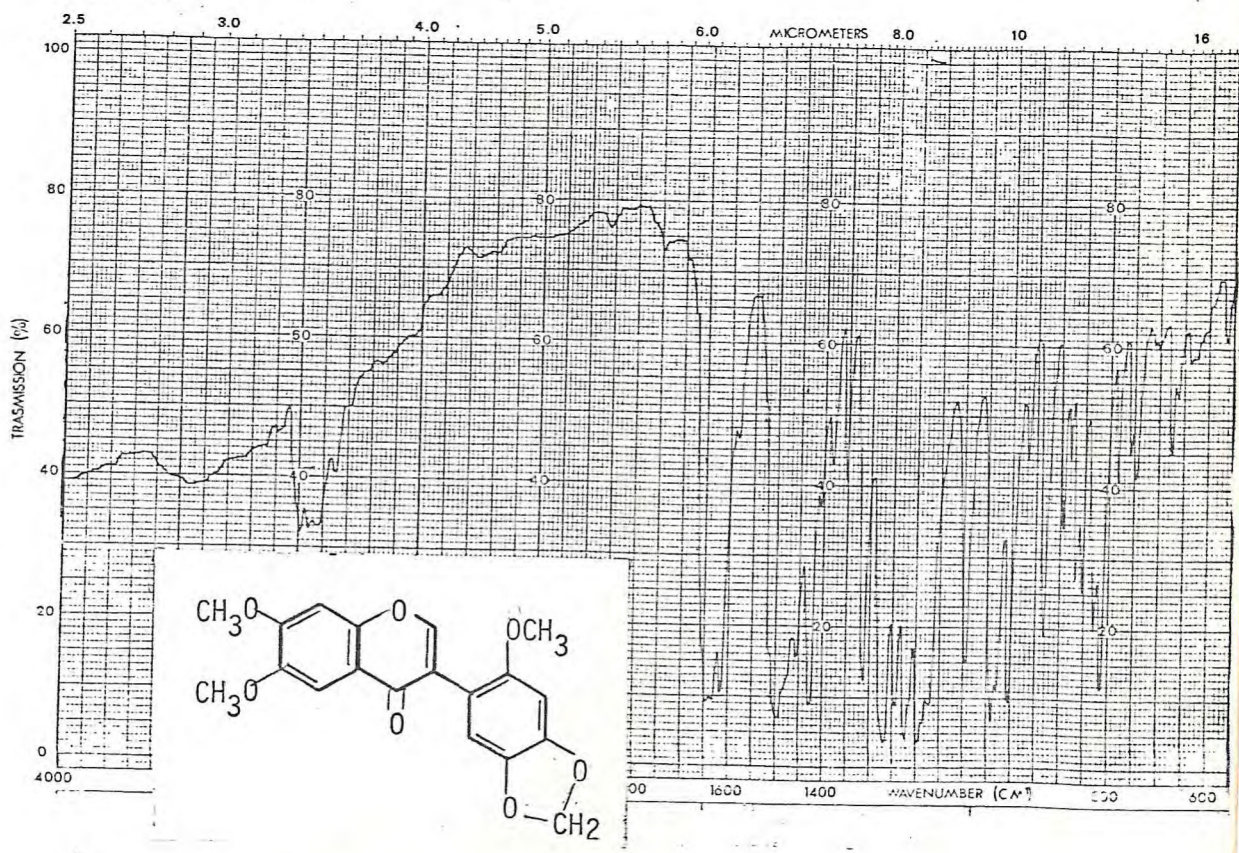


Figura 6 - Espectro no I.V. de Pp-5 (Fase KBr)

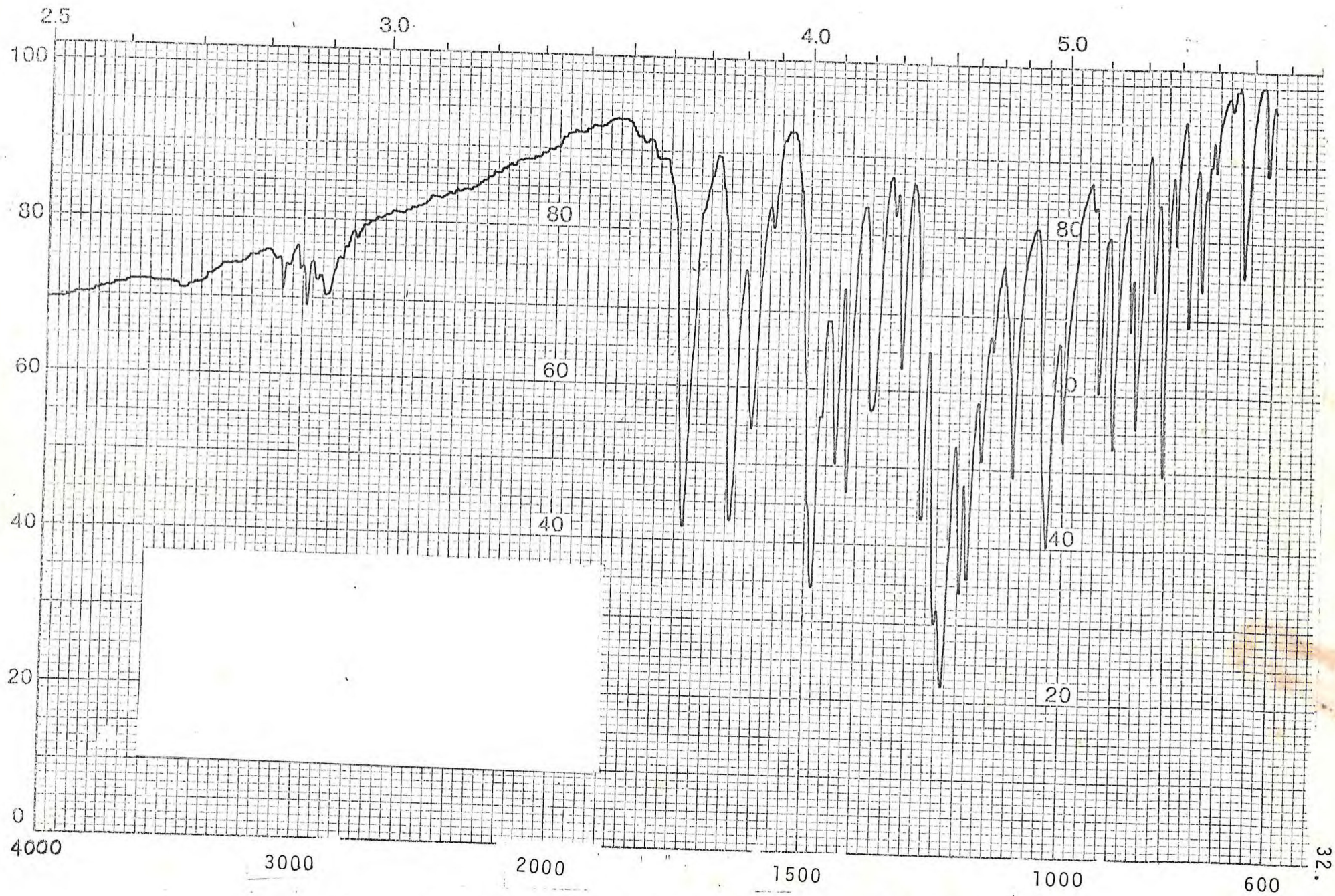


Figura 7 - Espectro no I.V. de Pp-12-0Ac (Fase KBr).

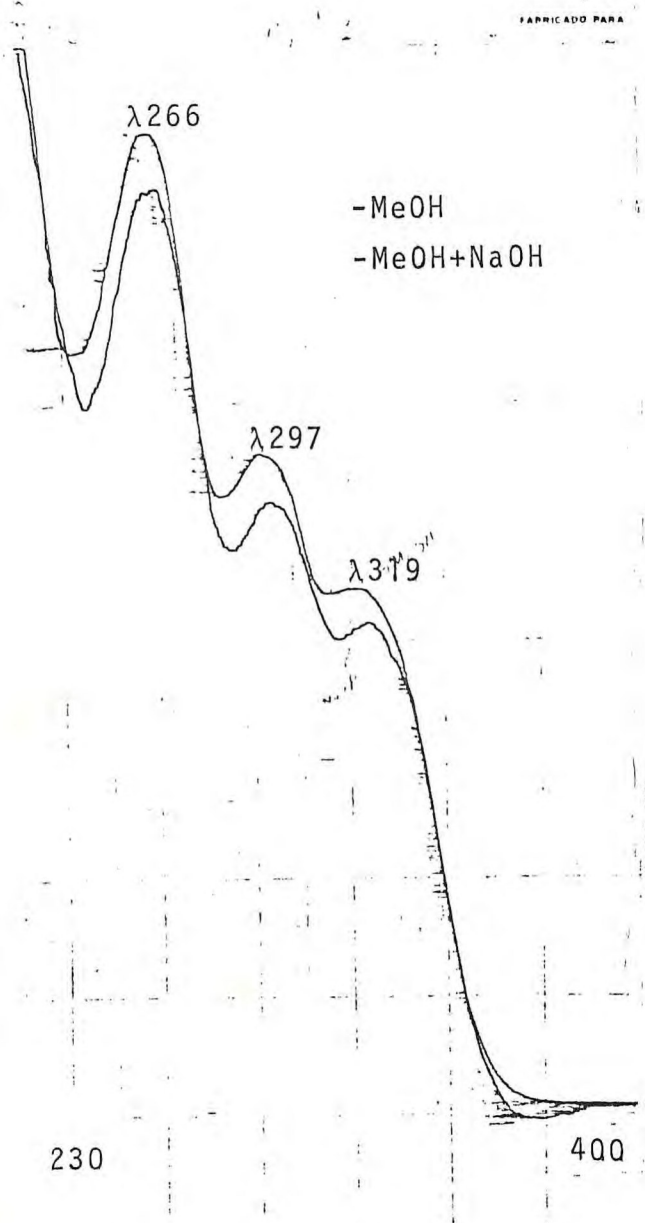


Figura 8 - Espectro no U.V. de Pp-1 em meio neutro e com adiçao de

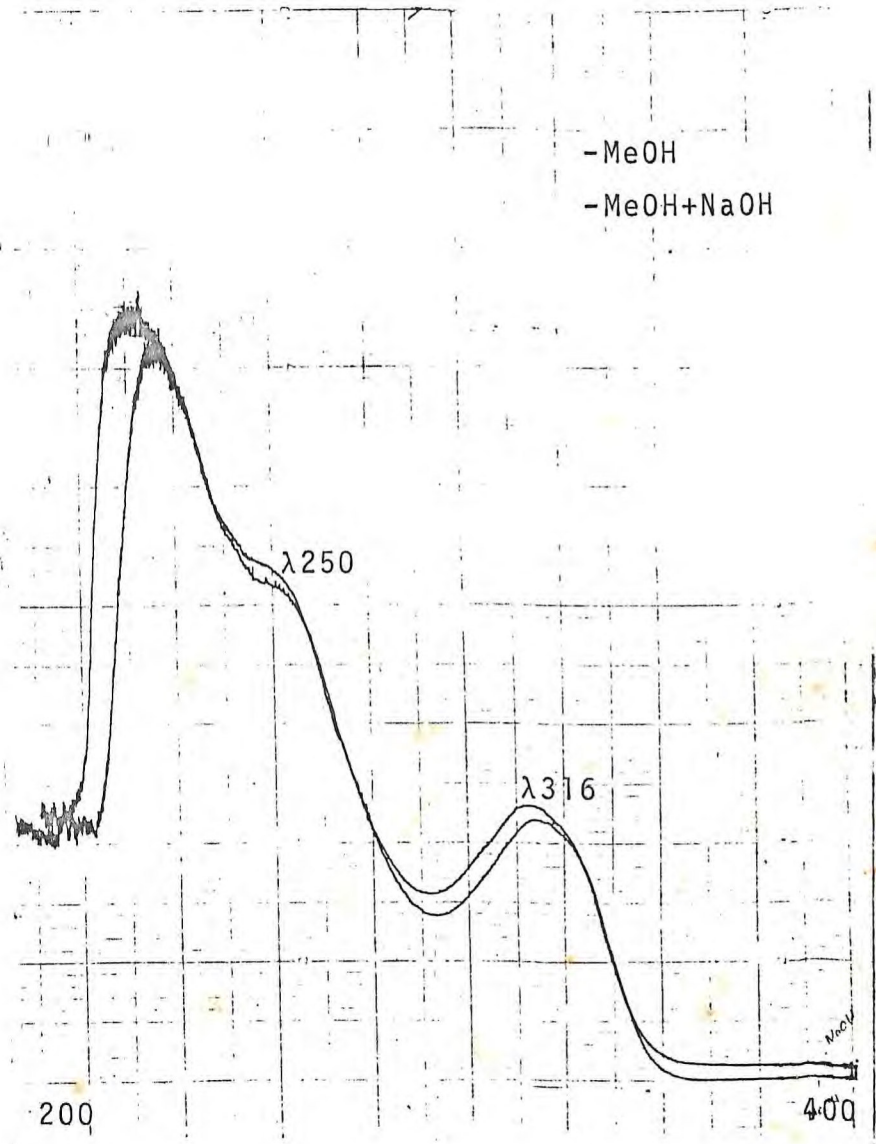


Figura 9 - Espectro no U.V. de Pp-2 em meio neutro e com adiçao de NaOH.

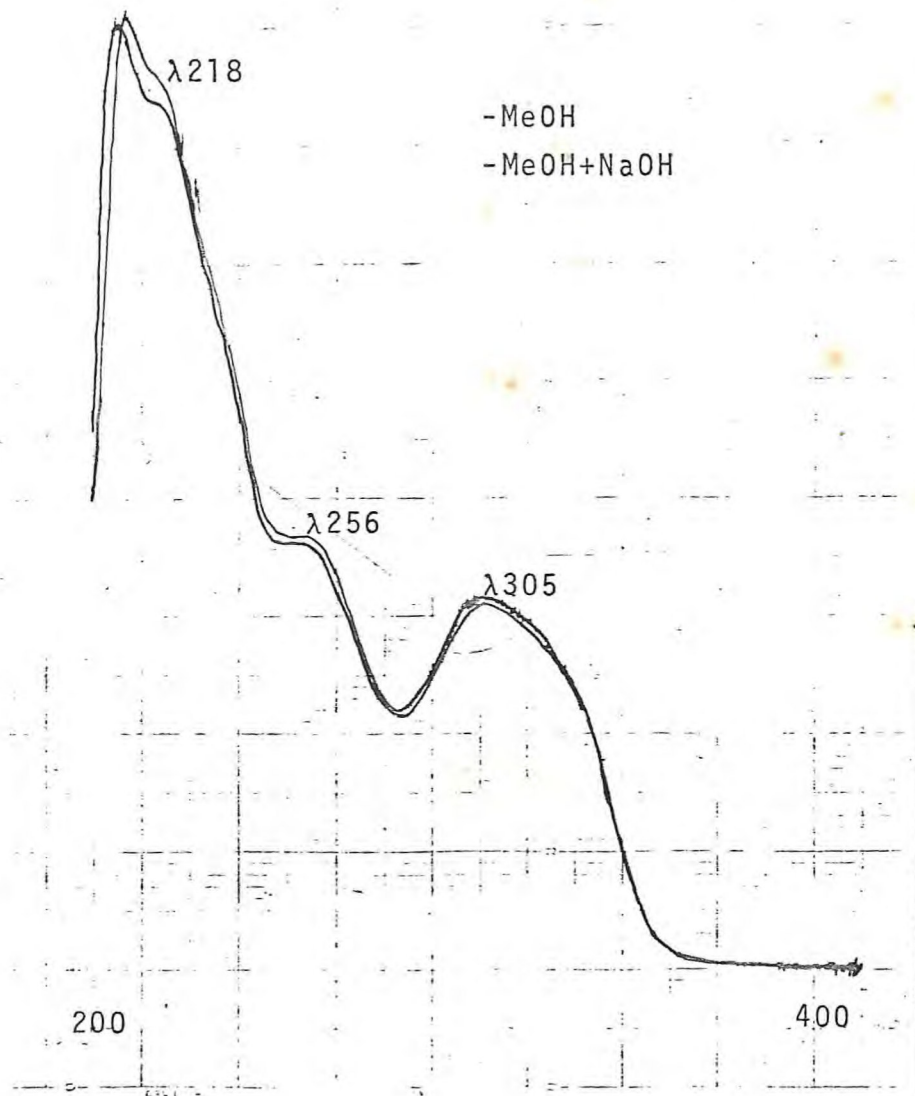
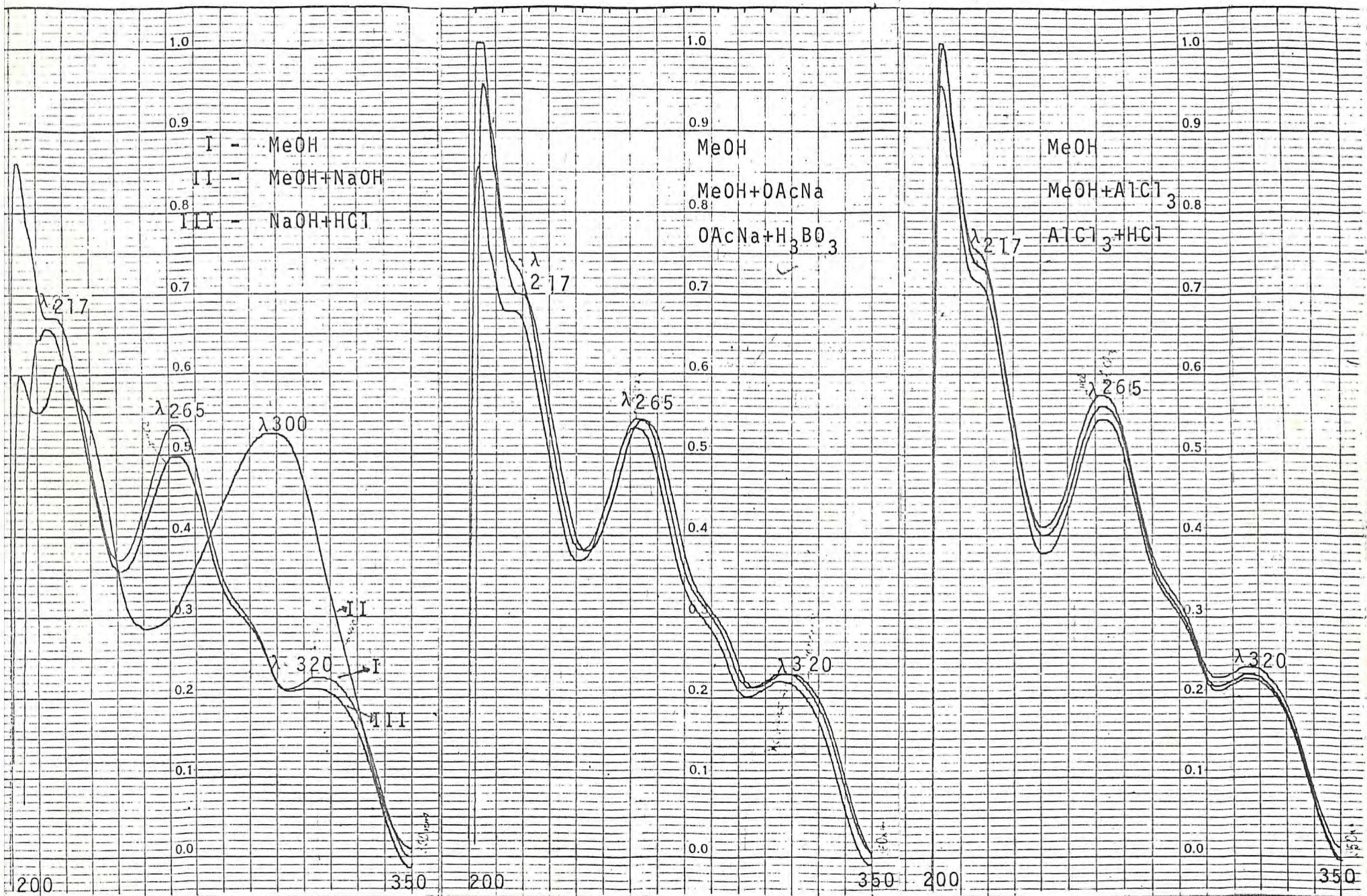


Figura 10 - Espectro no U.V. de Pp-9 em meio neutro e com adiçãõ de NaOH.



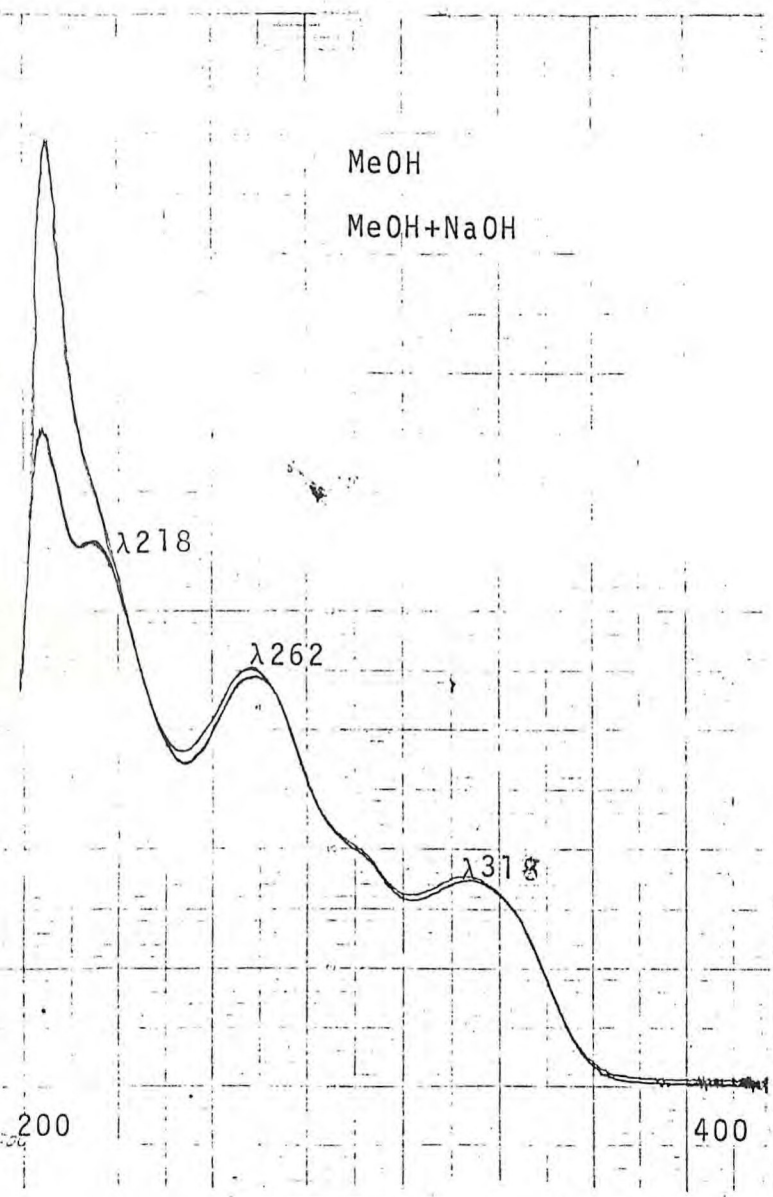


Figura 12 - Espectro no U.V. de Pp-4 em meio neutro e com adição de NaOH.

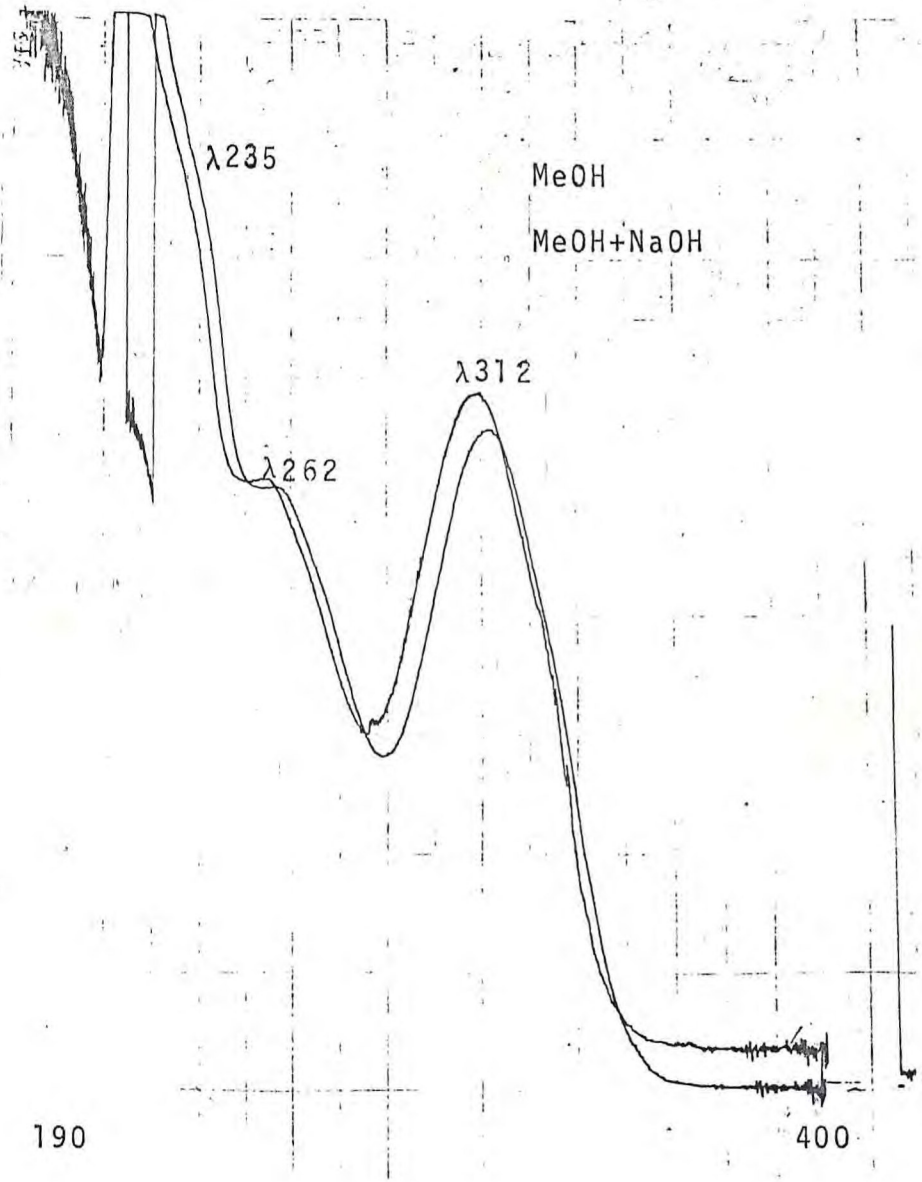


Figura 13 - Espectro no U.V. de Pp-5 em meio neutro e com adição de NaOH.

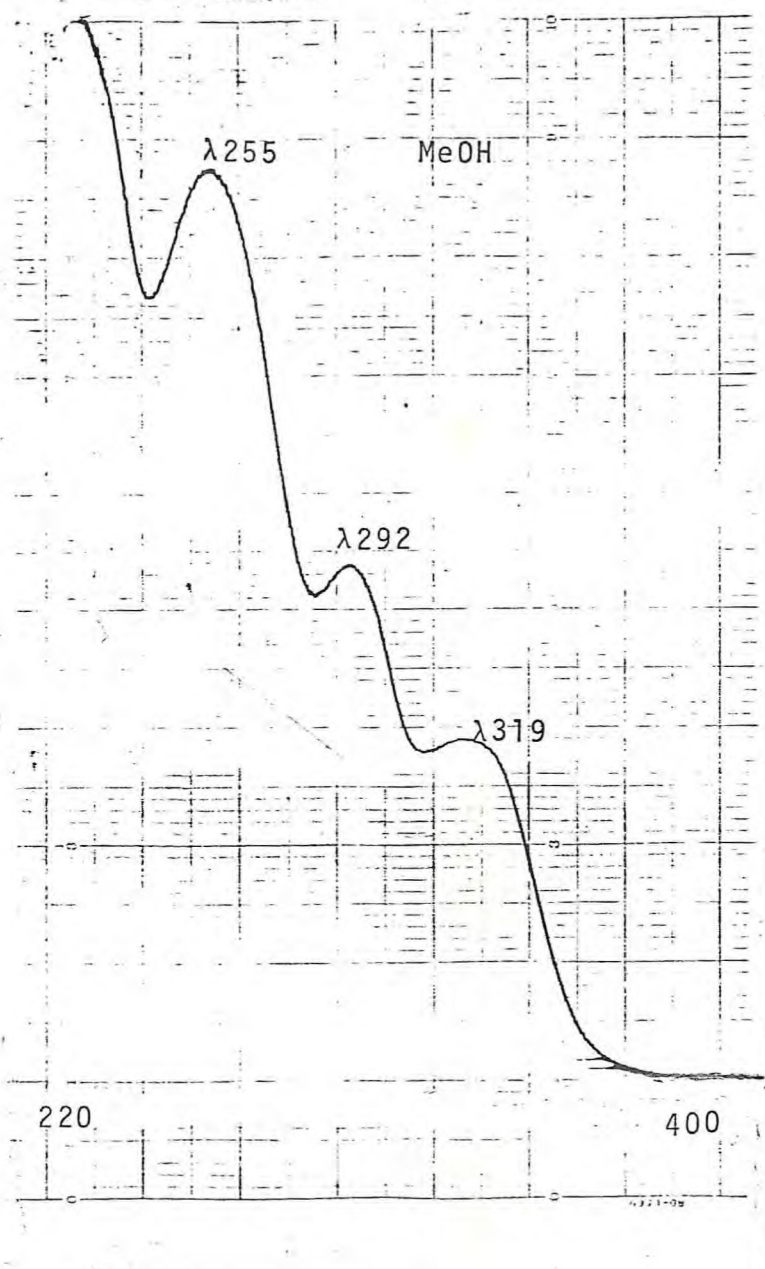


Figura 14 - Espectro no U.V. de Pp-12-0-Ac em meio neutro.

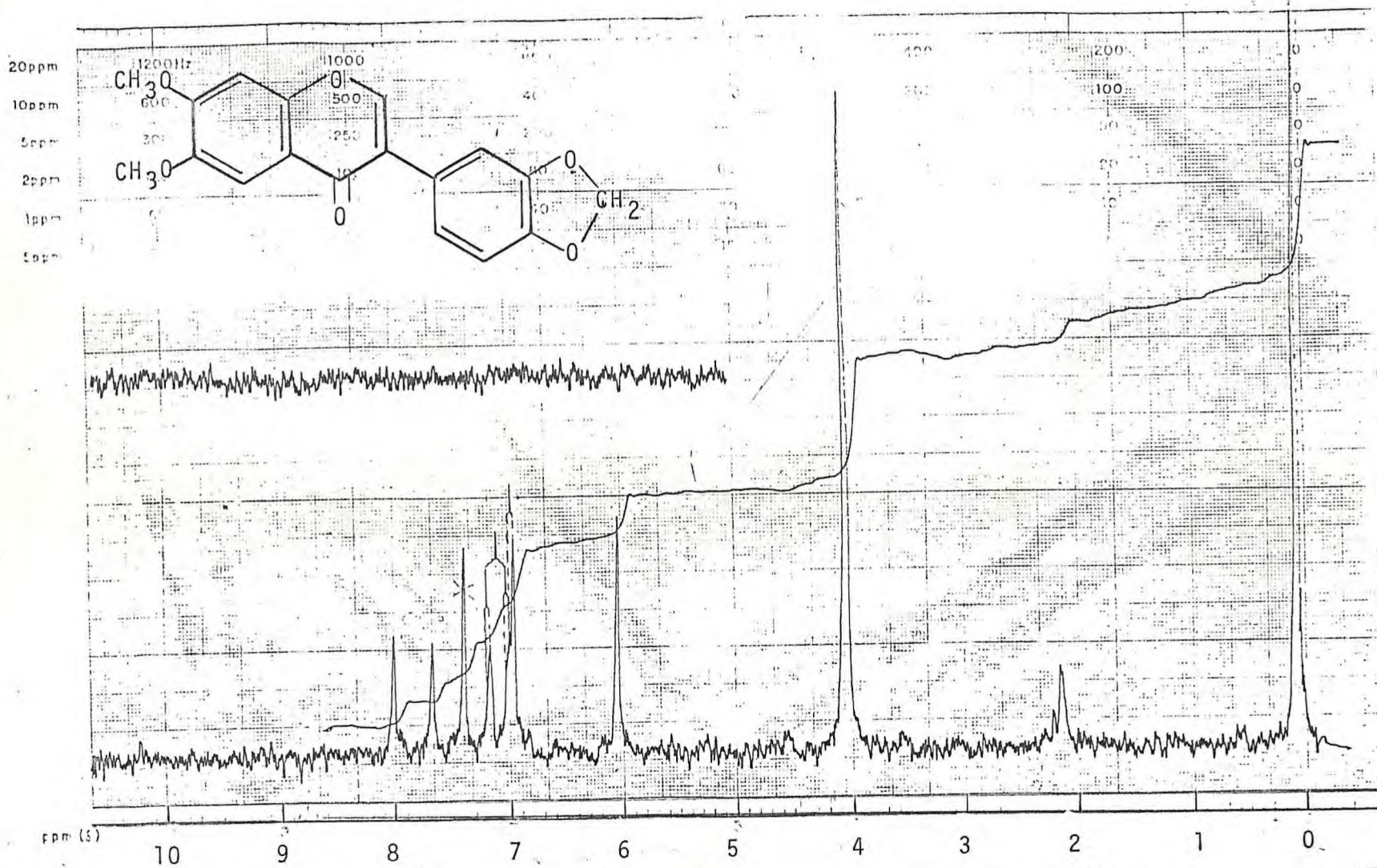


Figura 15 - Espectro de RMN¹H de Pp-1 (CDCl₃, 60MHz)

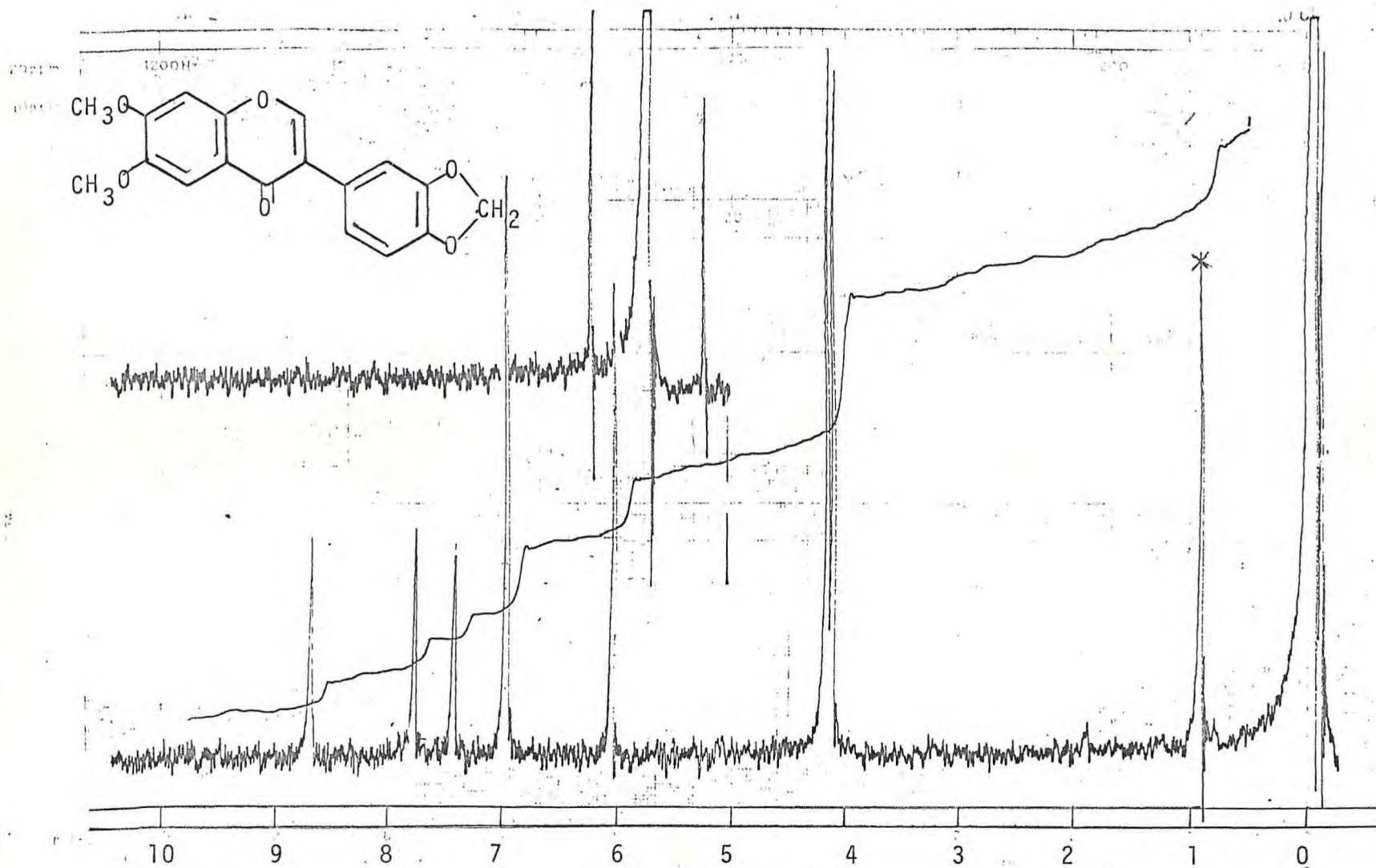


Figura 15a - Espectro de RMN ^1H de Pp-1 ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, 60MHz)

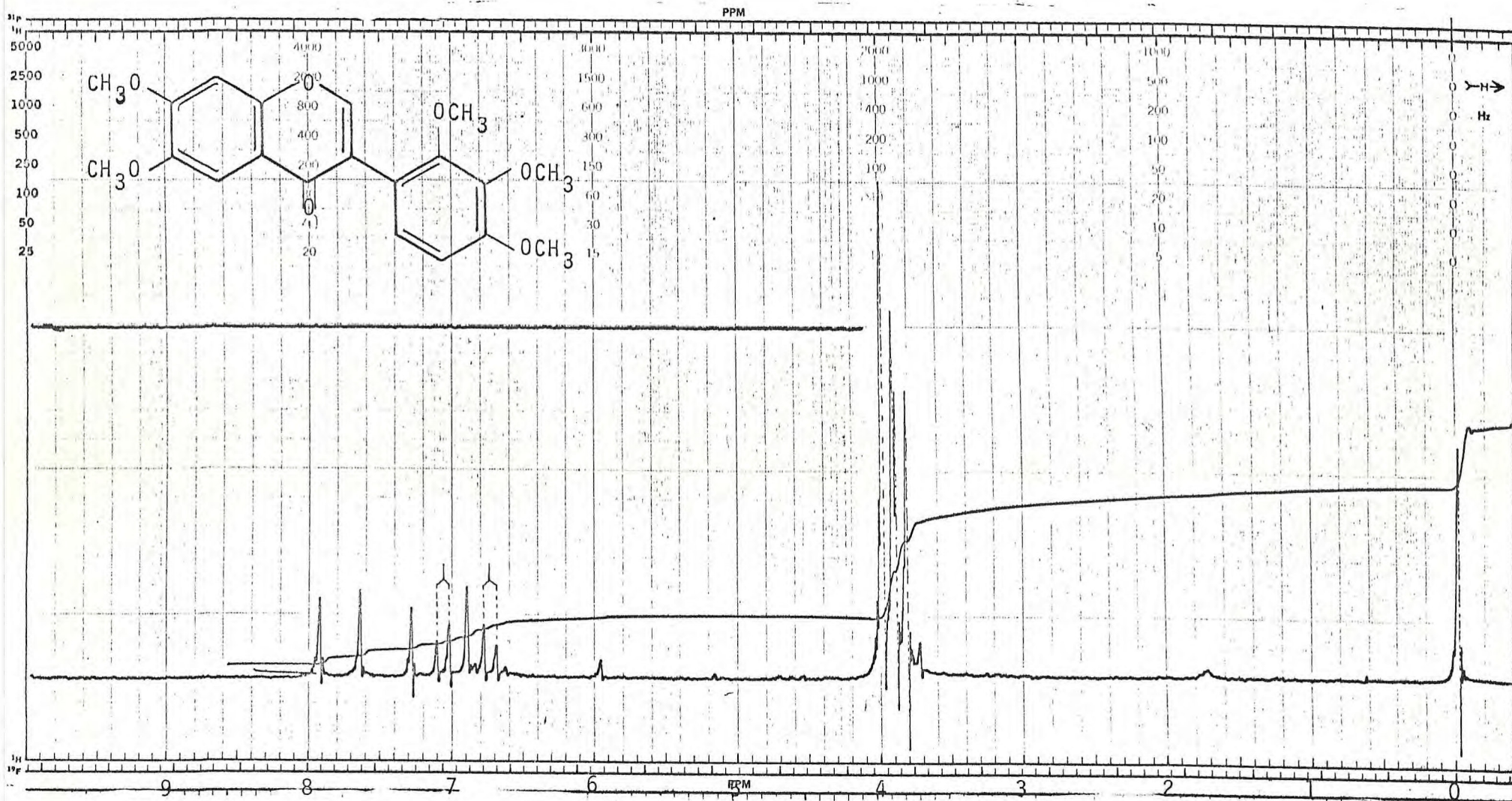


Figura 16 - Espectro de RMN^1H de Pp-2 (CDCl_3 , 100MHz)

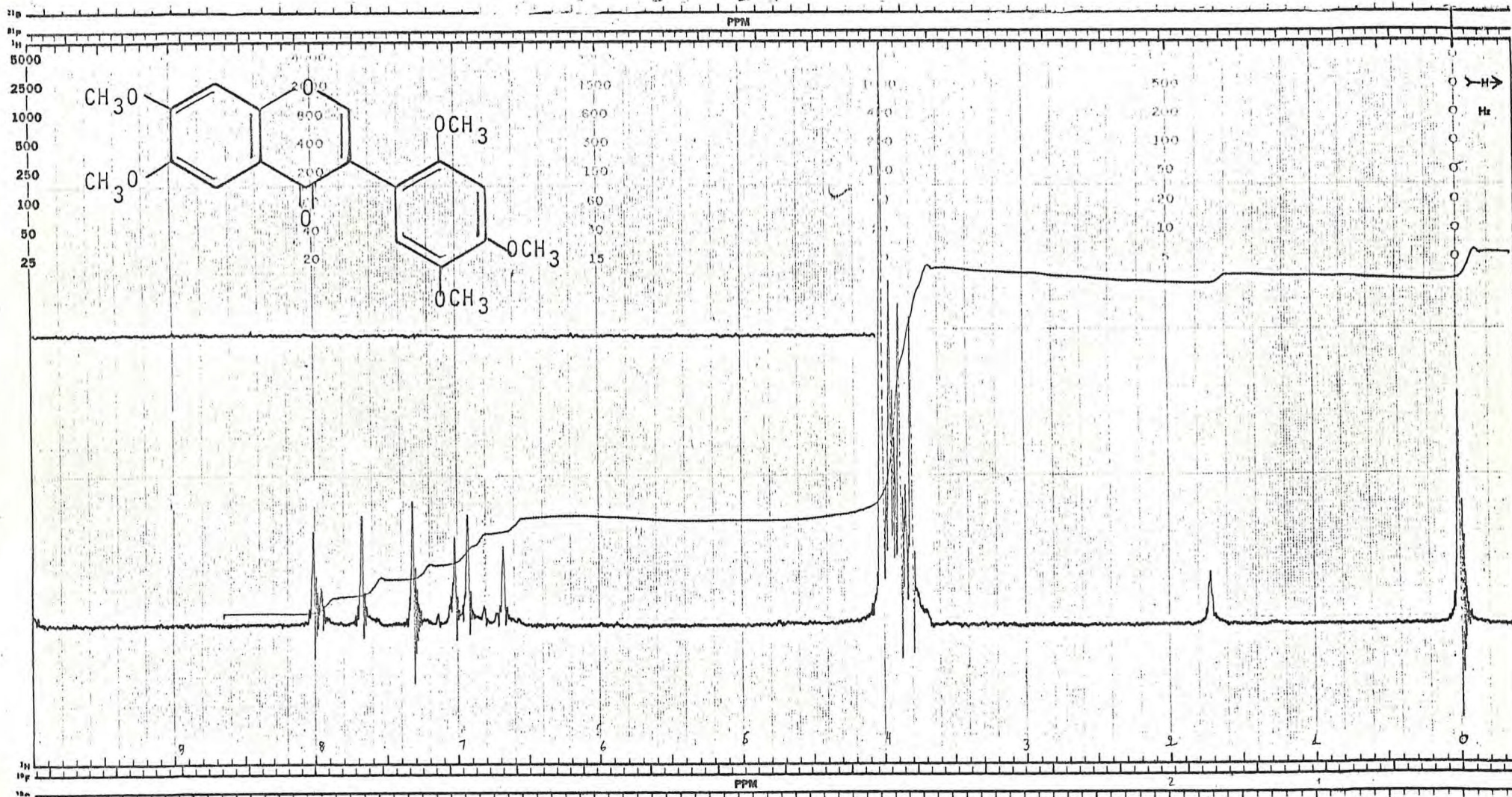
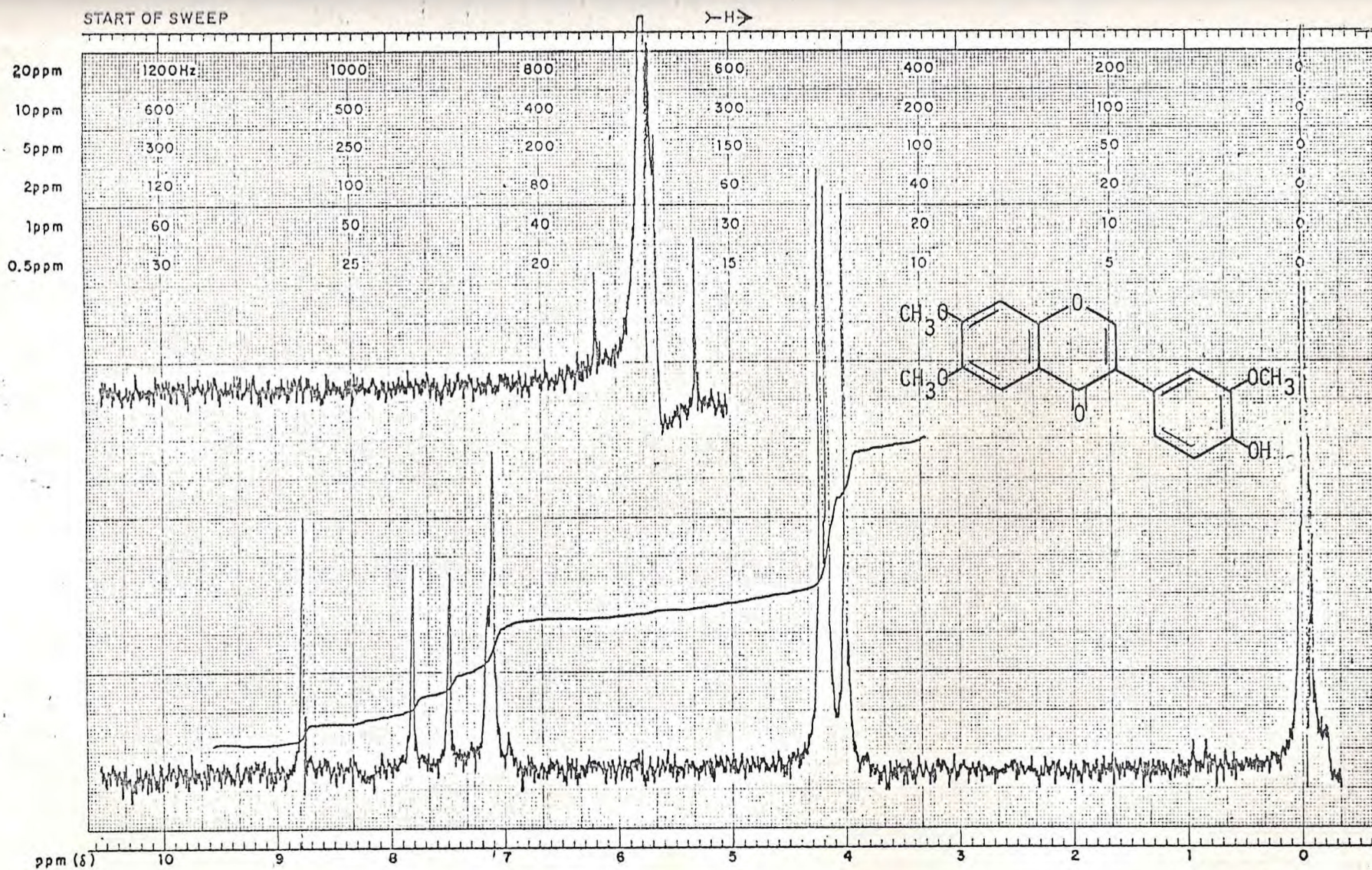


Figura 17 - Espectro de RMN^1H de Pp-9 (CDCl_3 , 100MHz)



EM-360 60 MHz NMR SPECTROMETER

Figura 18 - Espectro de RMN¹H de Pp-3 (CF₃CO₂H, 60MHz)

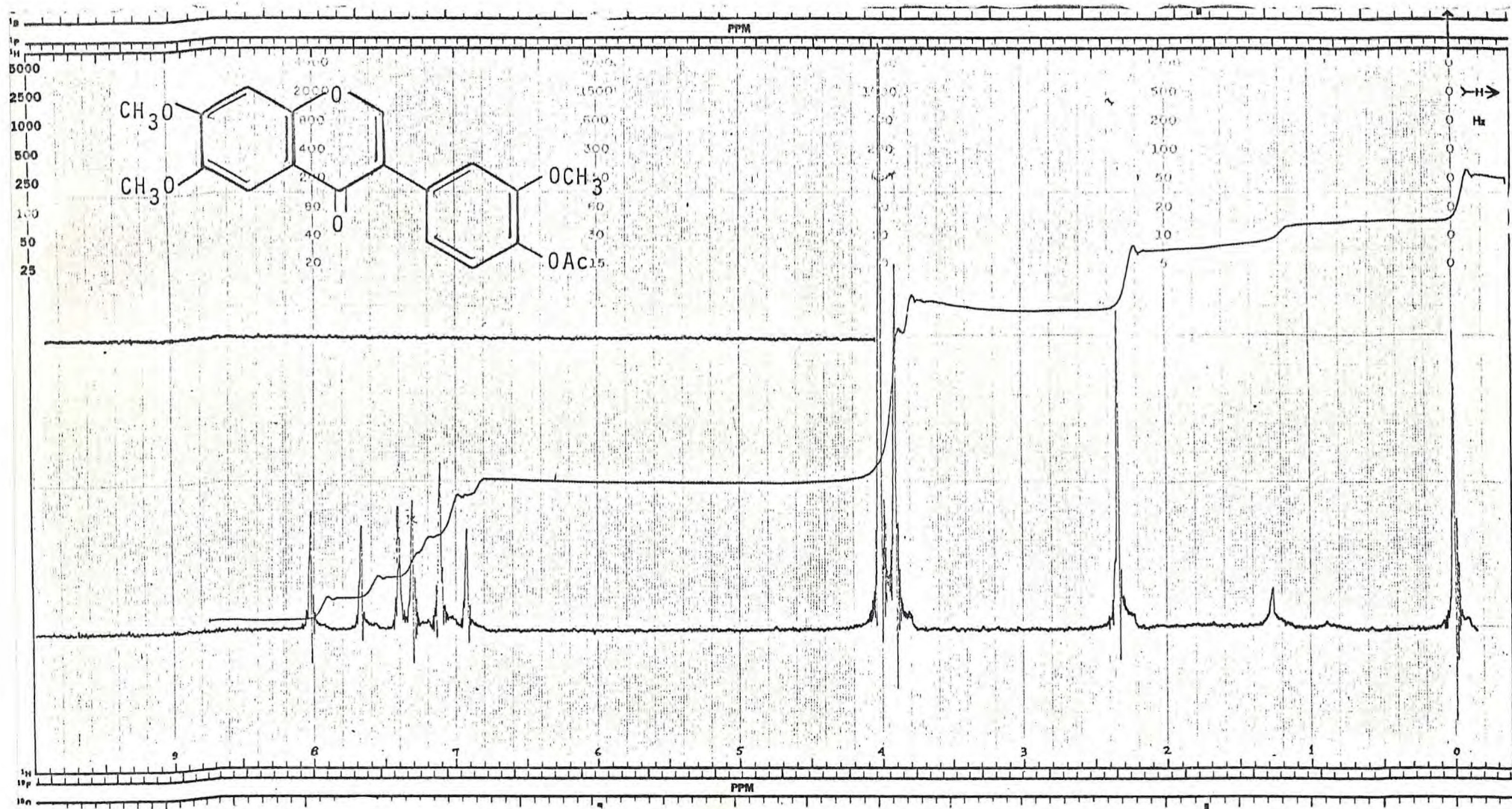


Figura 18a - Espectro de RMN^1H de Pp-3-O-Ac (CDCl_3 , 100MHz)

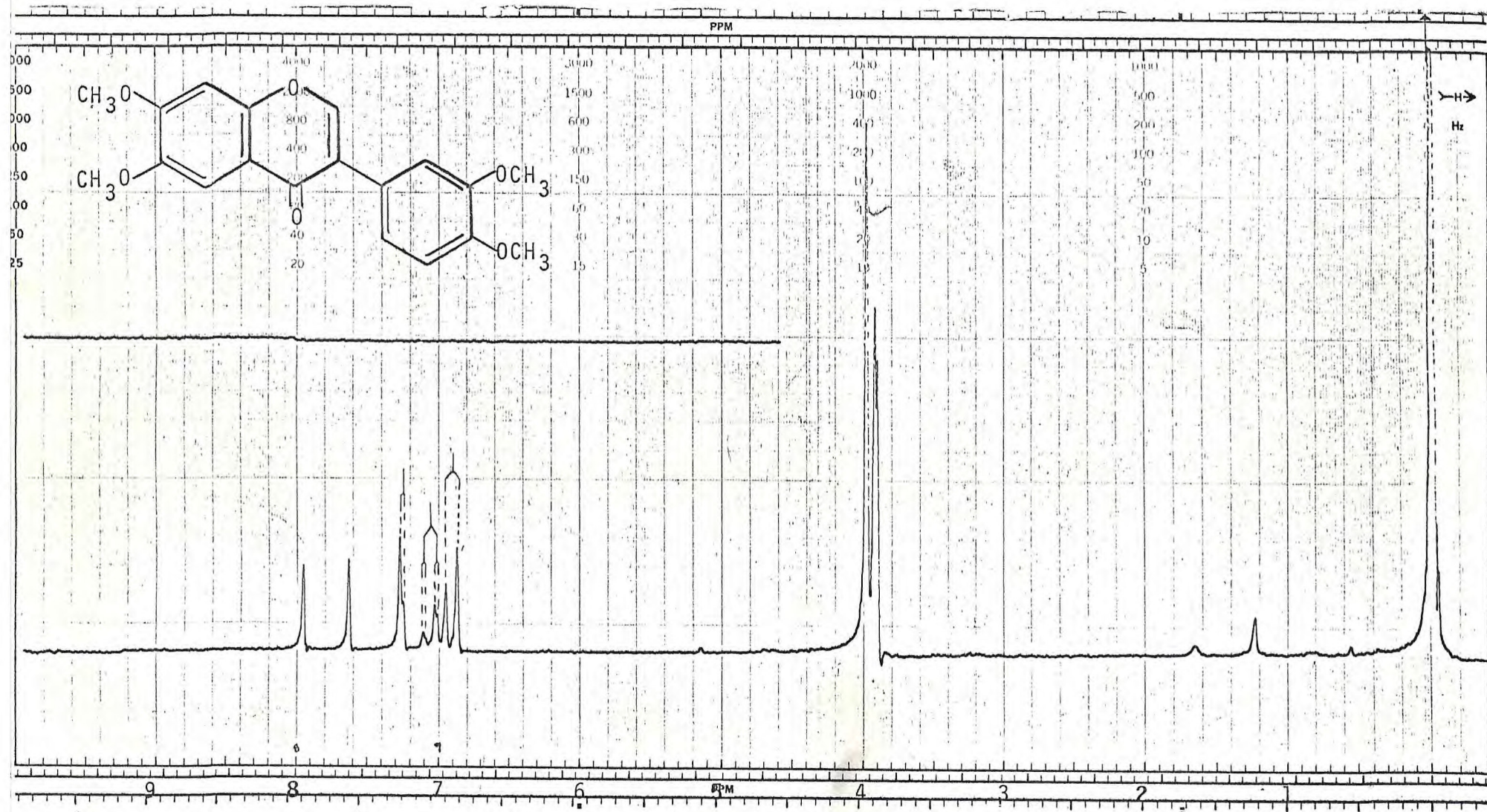


Figura 18b - Espectro de RMN ^1H de Pp-3-Me (CDCl_3 , 100MHz)

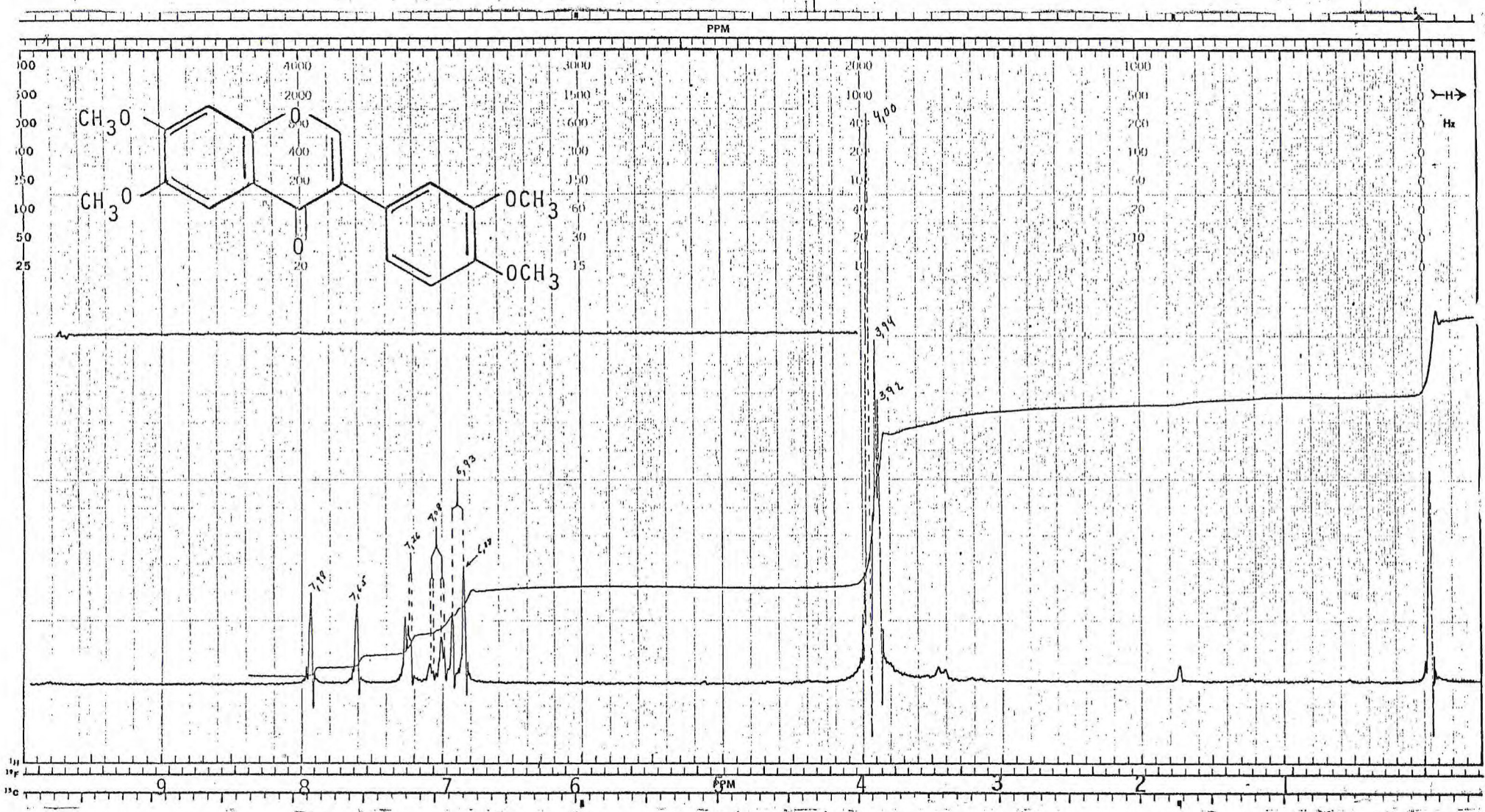


Figura 19 - Espectro de RMN¹H de Pp-4 (CDCl₃, 100MHz)

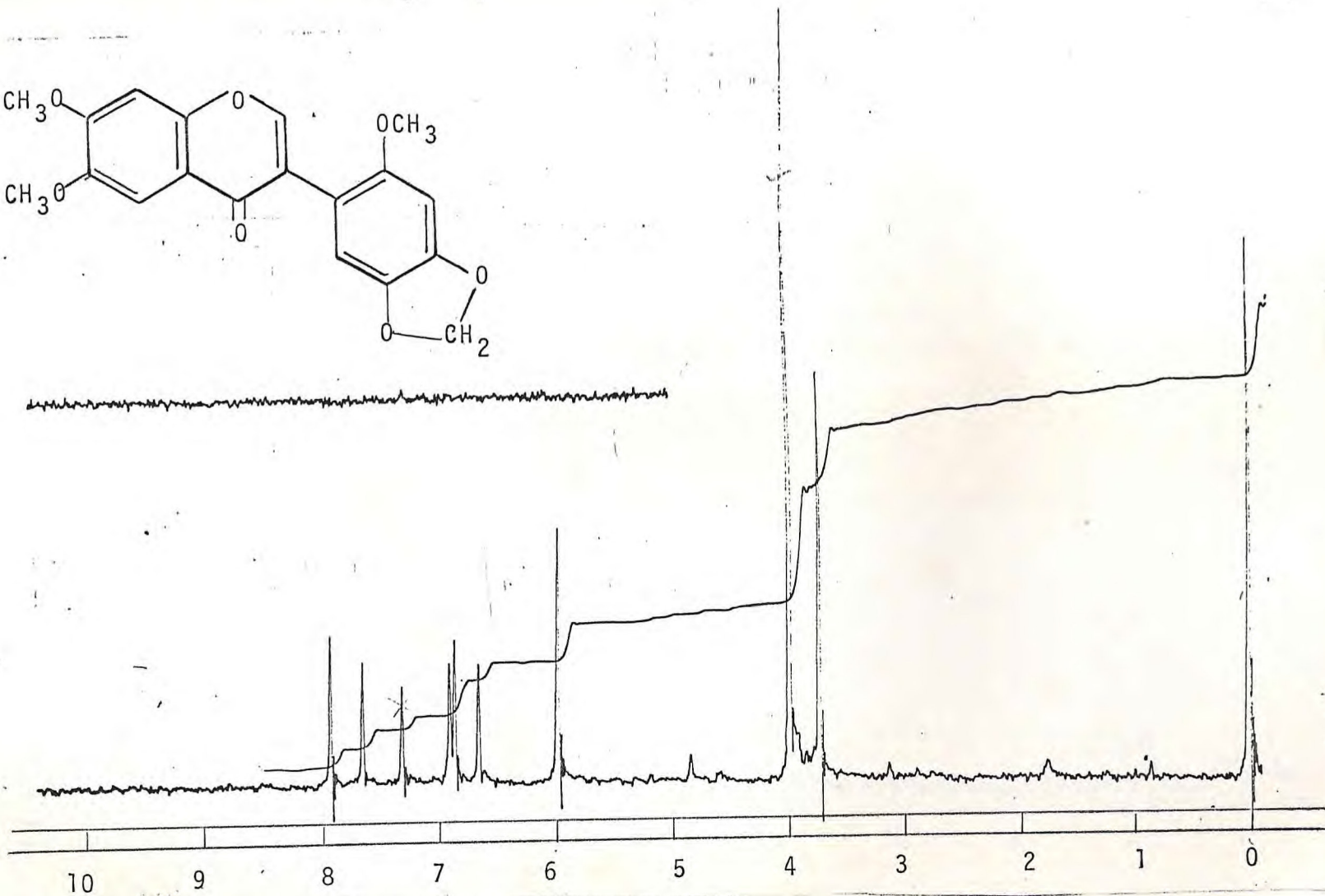
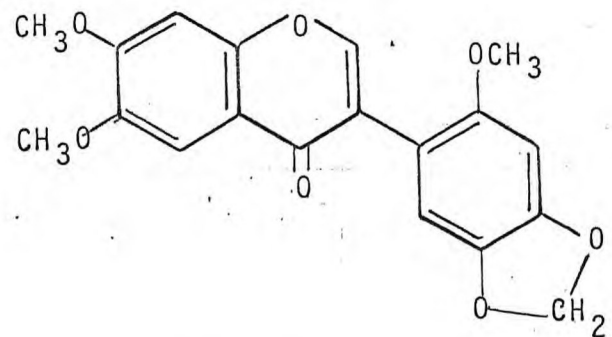


Figura 20 - Espectro de RMN¹H de Pp-5 (CDCl₃, 60MHz)

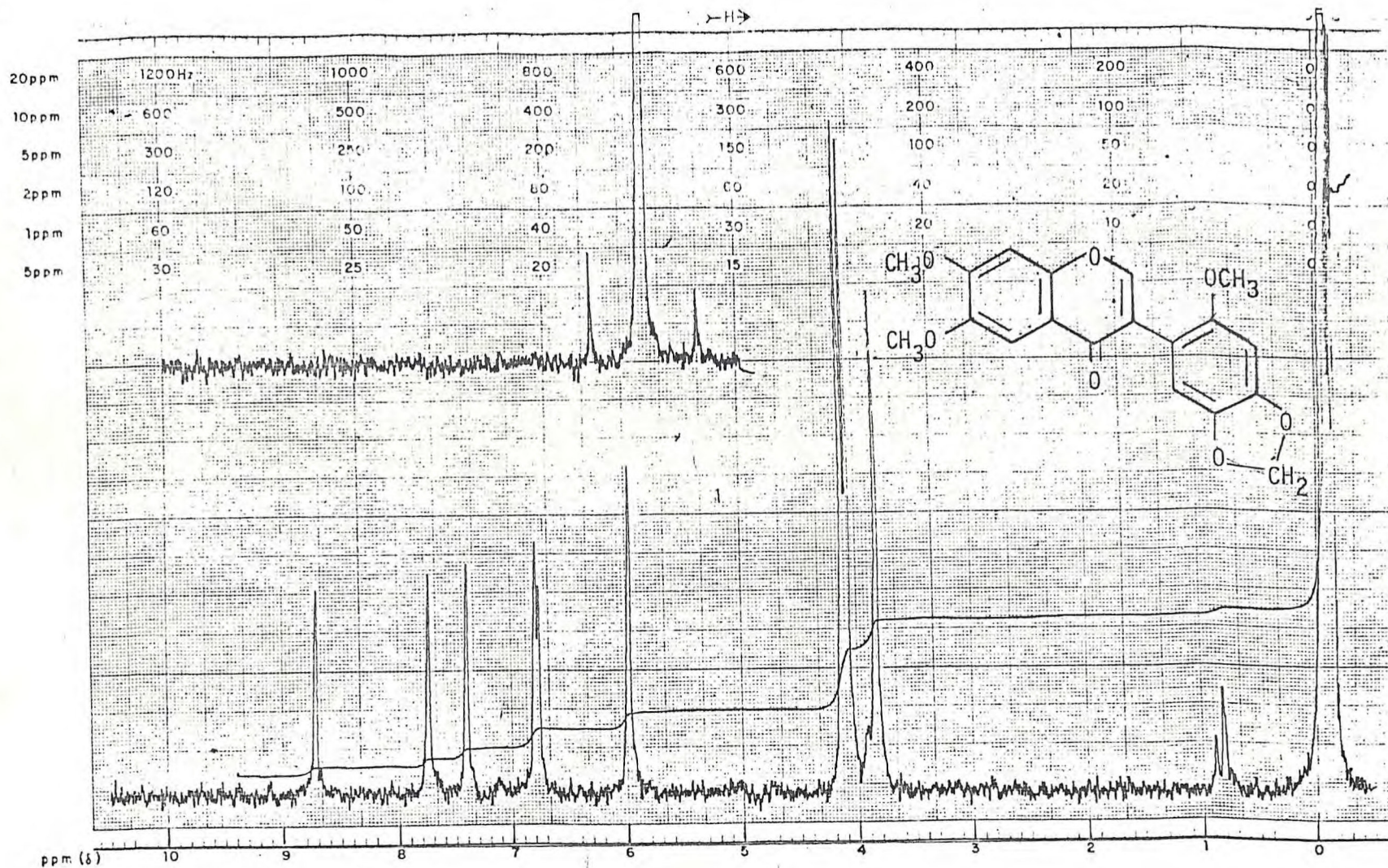


Figura 20a - Espectro de RMN¹H de Pp-5 (CF₂CO₂H, 60MHz)

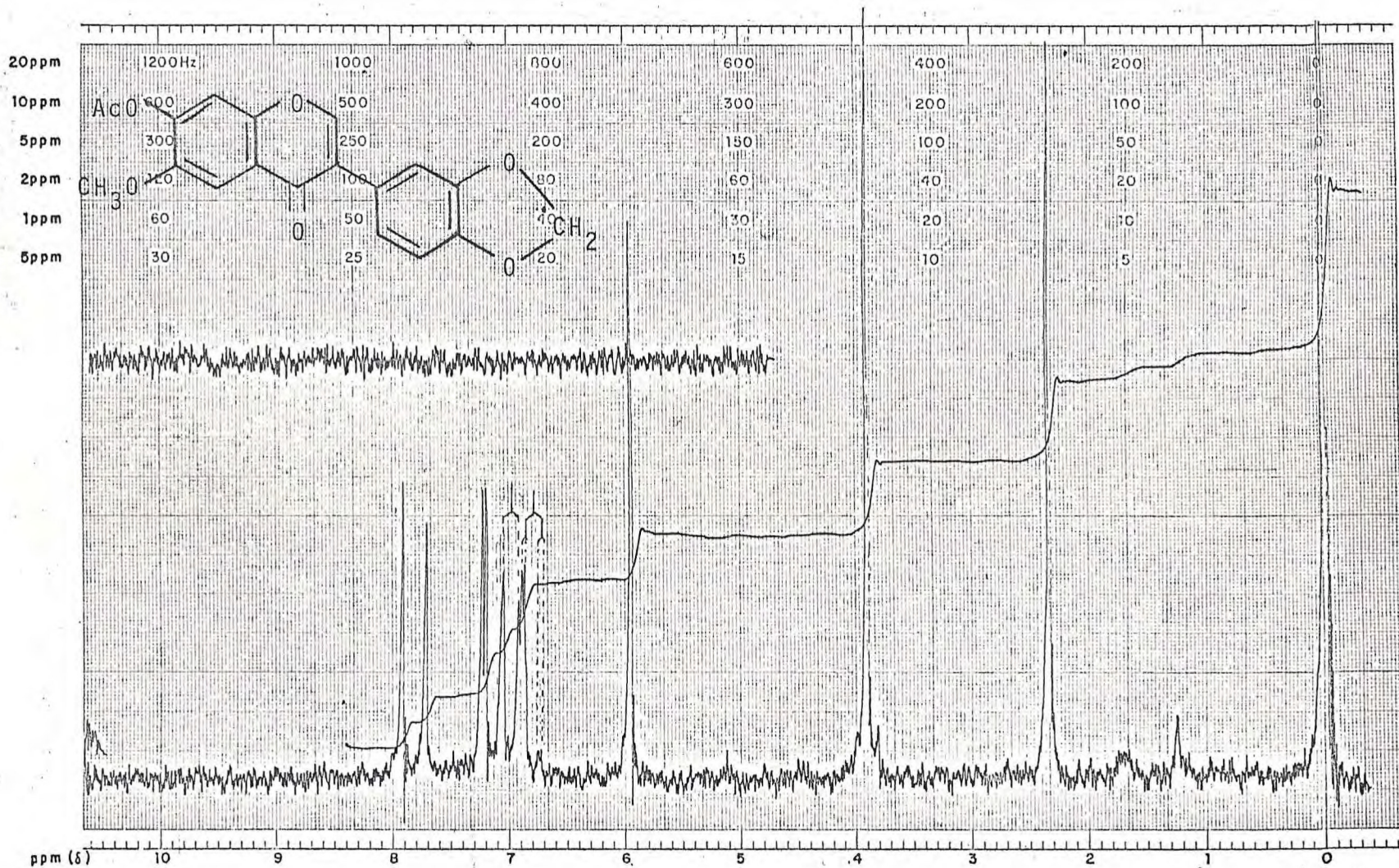


Figura 21 - Espectro de RMN¹H de Pp-12-OAc (CDCl₃, 60MHz).

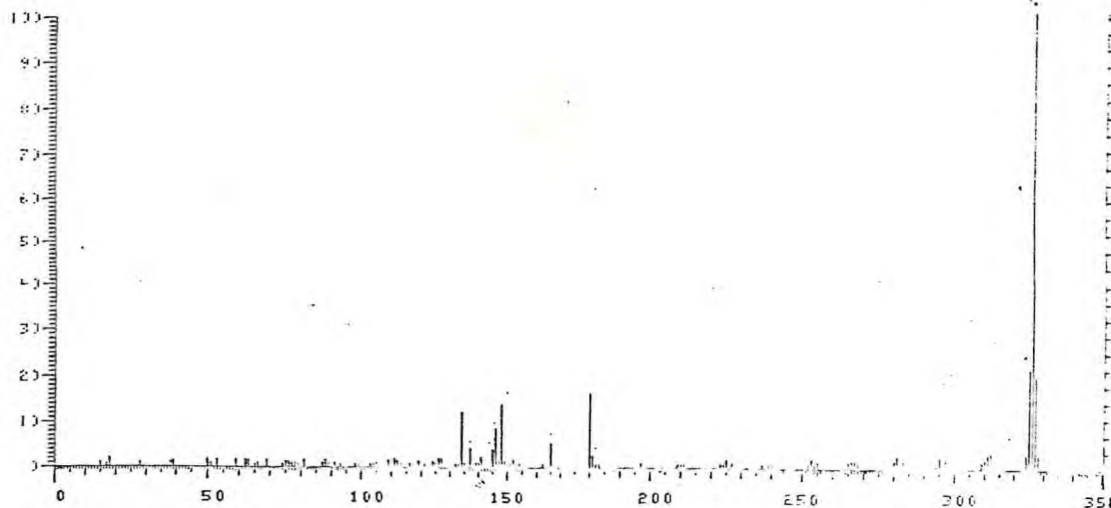


Figura 22 - Espectro de massa de Pp-1

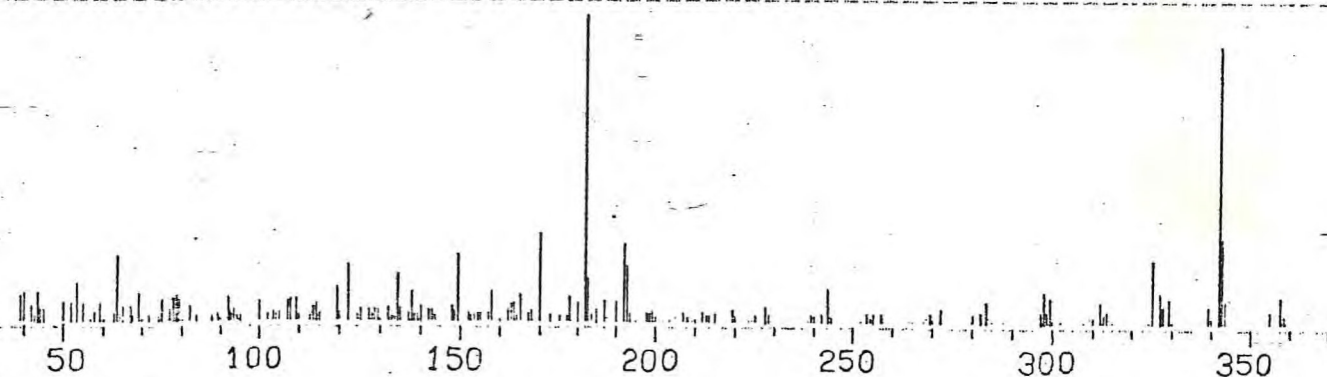


Figura 23 - Espectro de massa de Pp-2

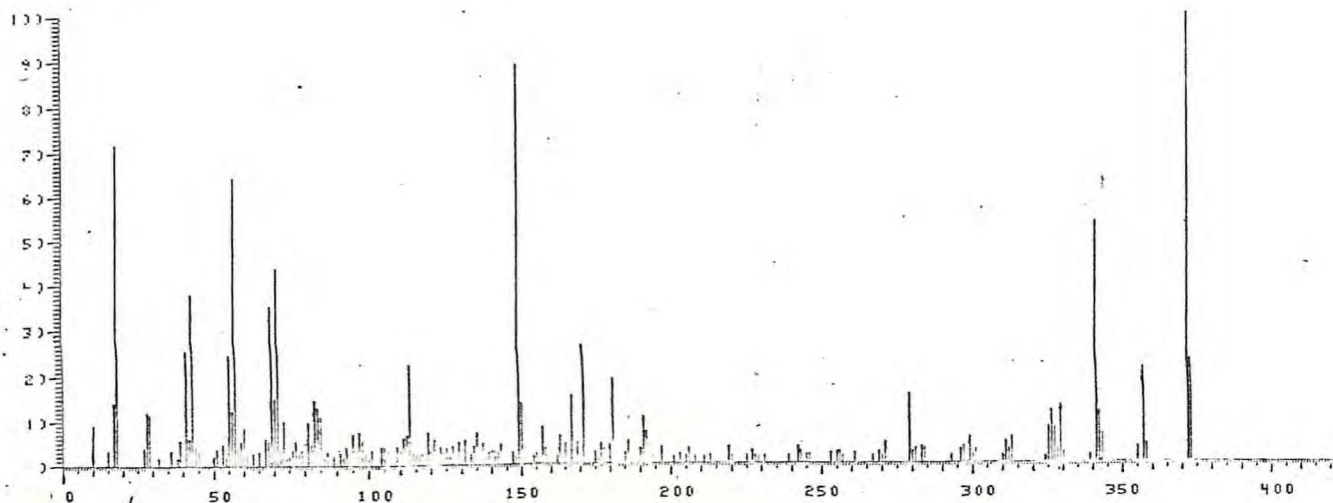


Figura 24 - Espectro de massa de Pp-9

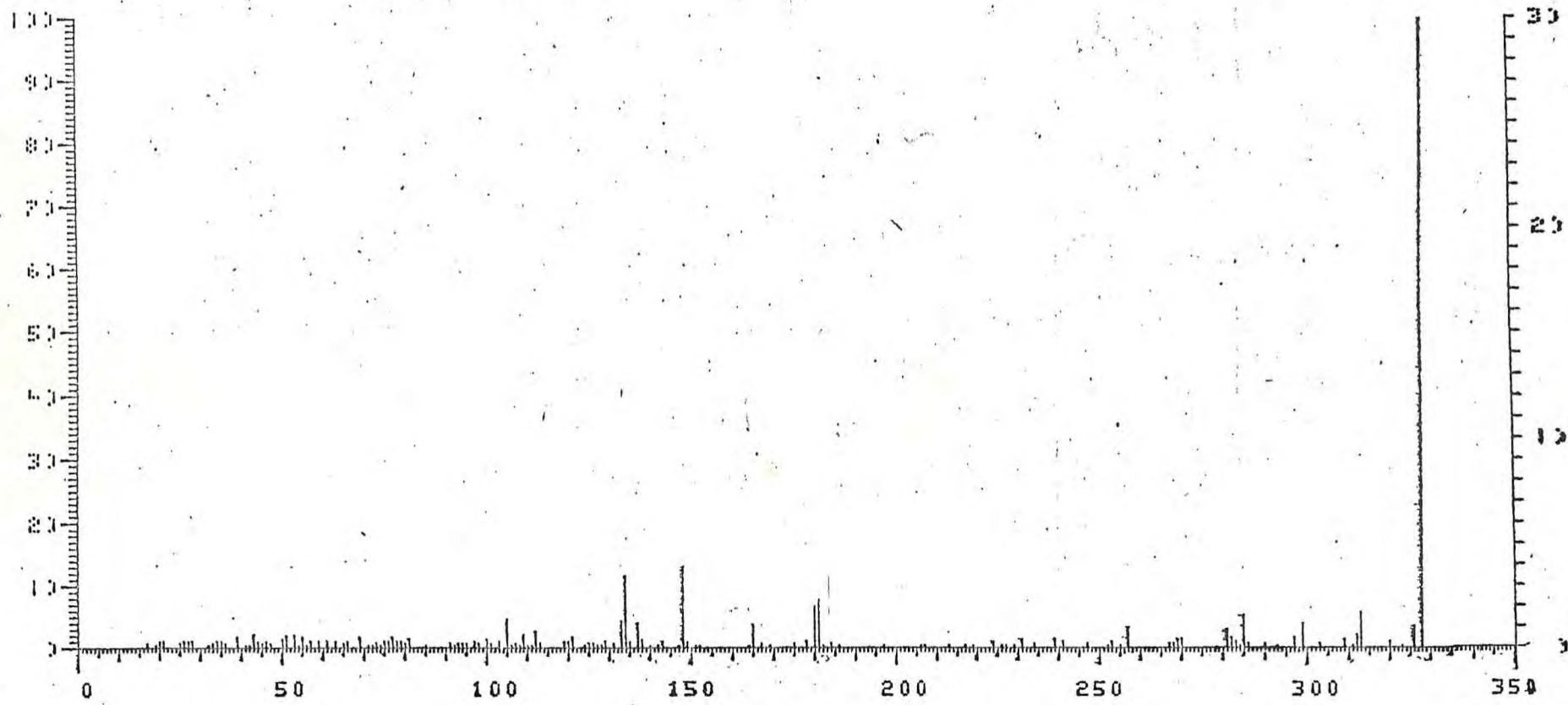


Figura 25 - Espectro de massa de Pp-3.

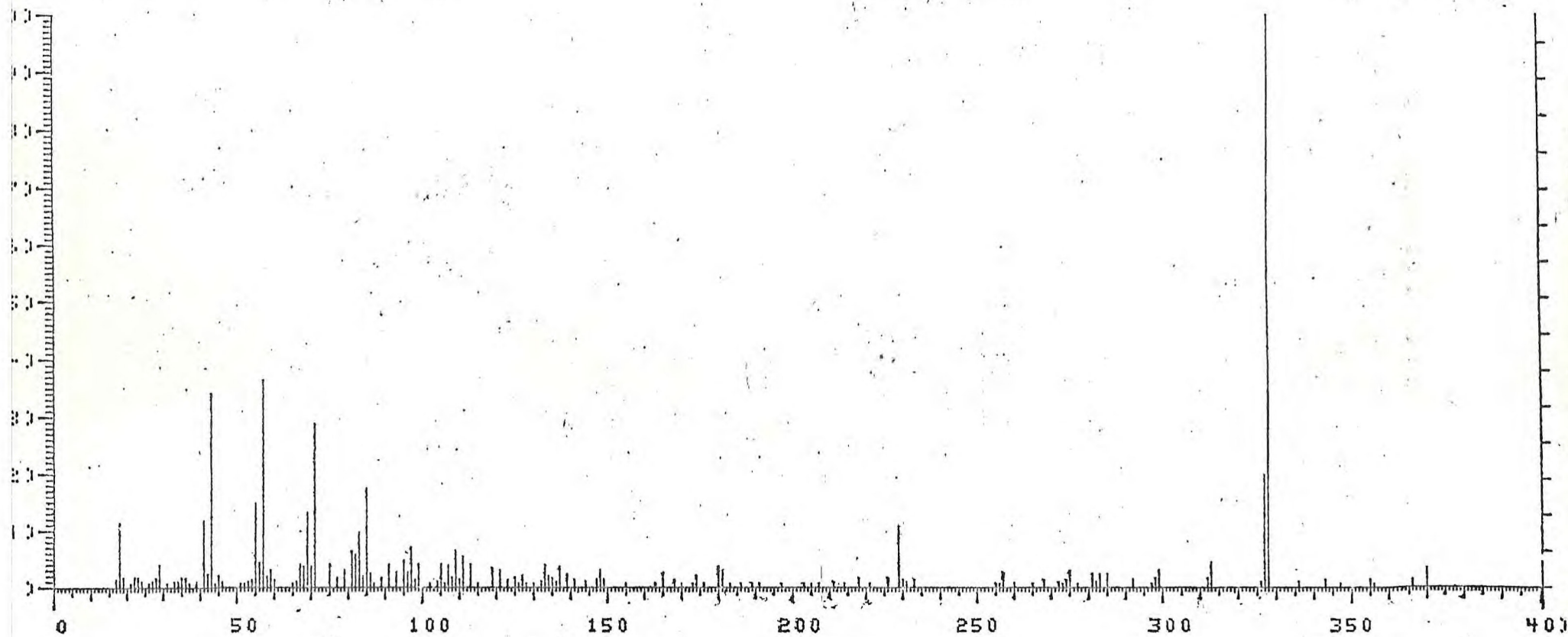


Figura 25a - Espectro de massa de Pp-3-0Ac.

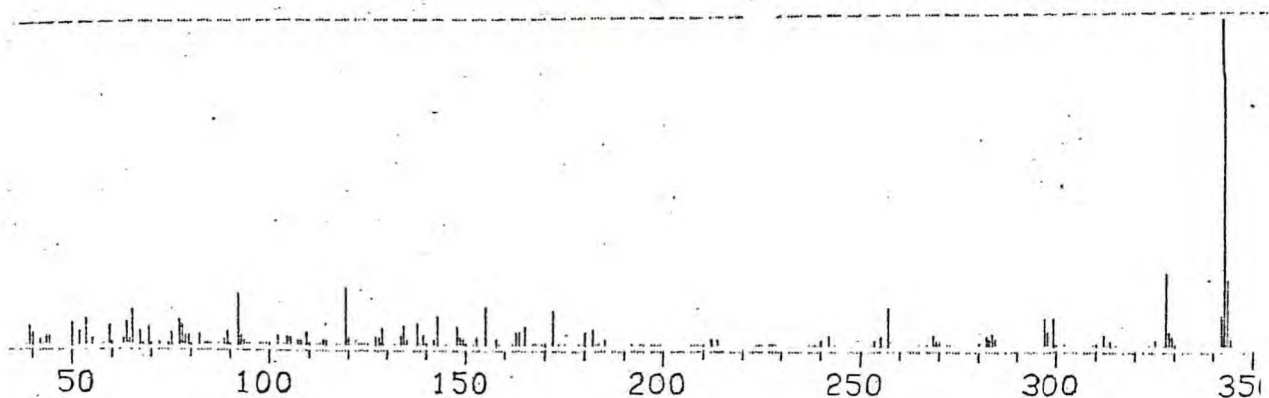


Figura 25b - Espectro de massa de Pp-3-Me.

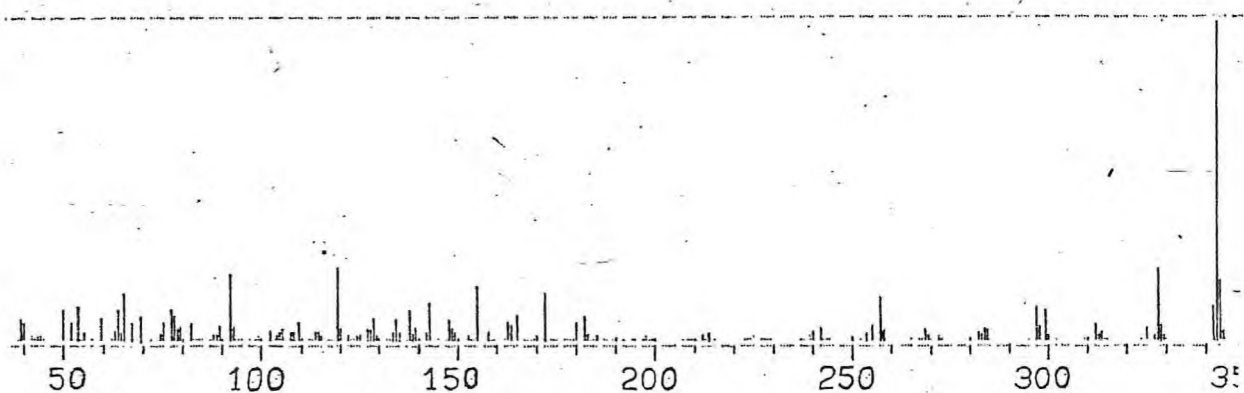


Figura 26 - Espectro de massa de Pp-4.

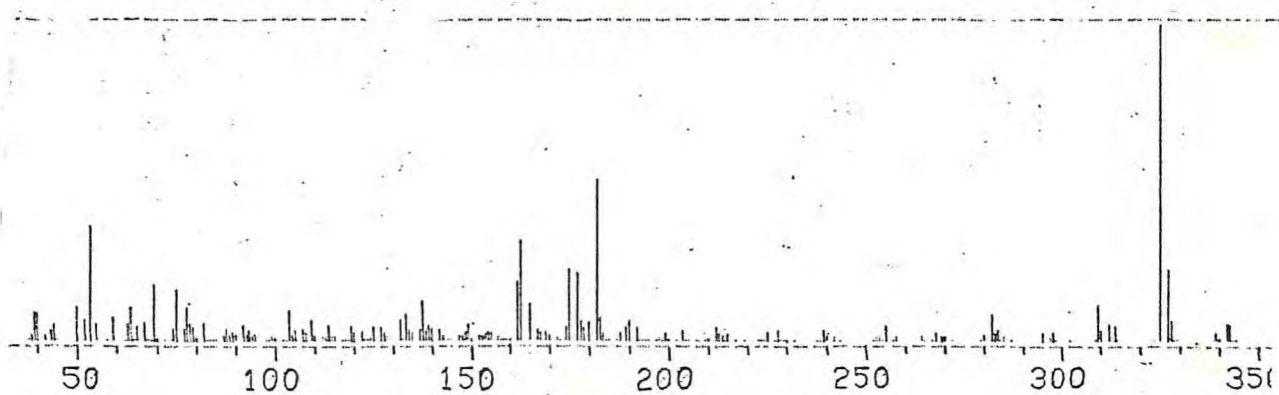


Figura 27 - Espectro de massa de Pp-5.

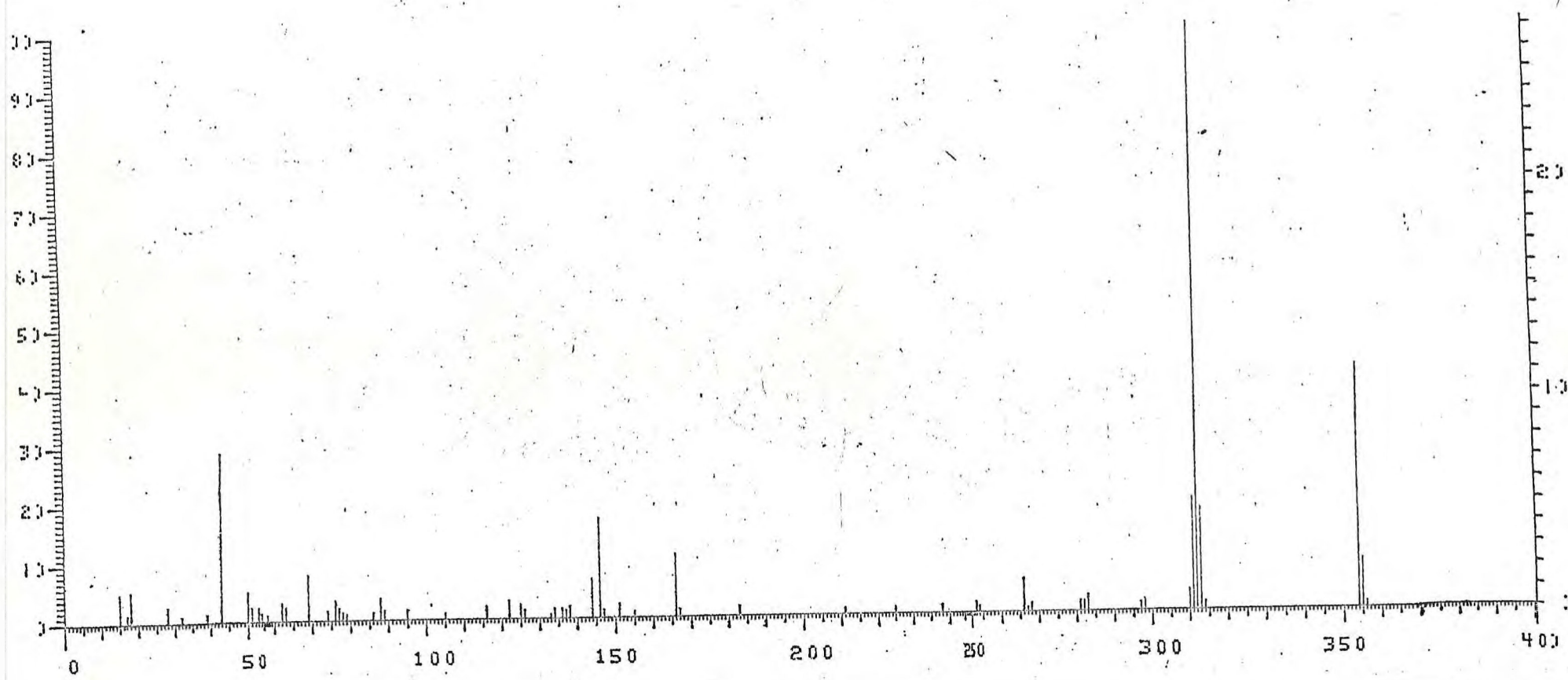
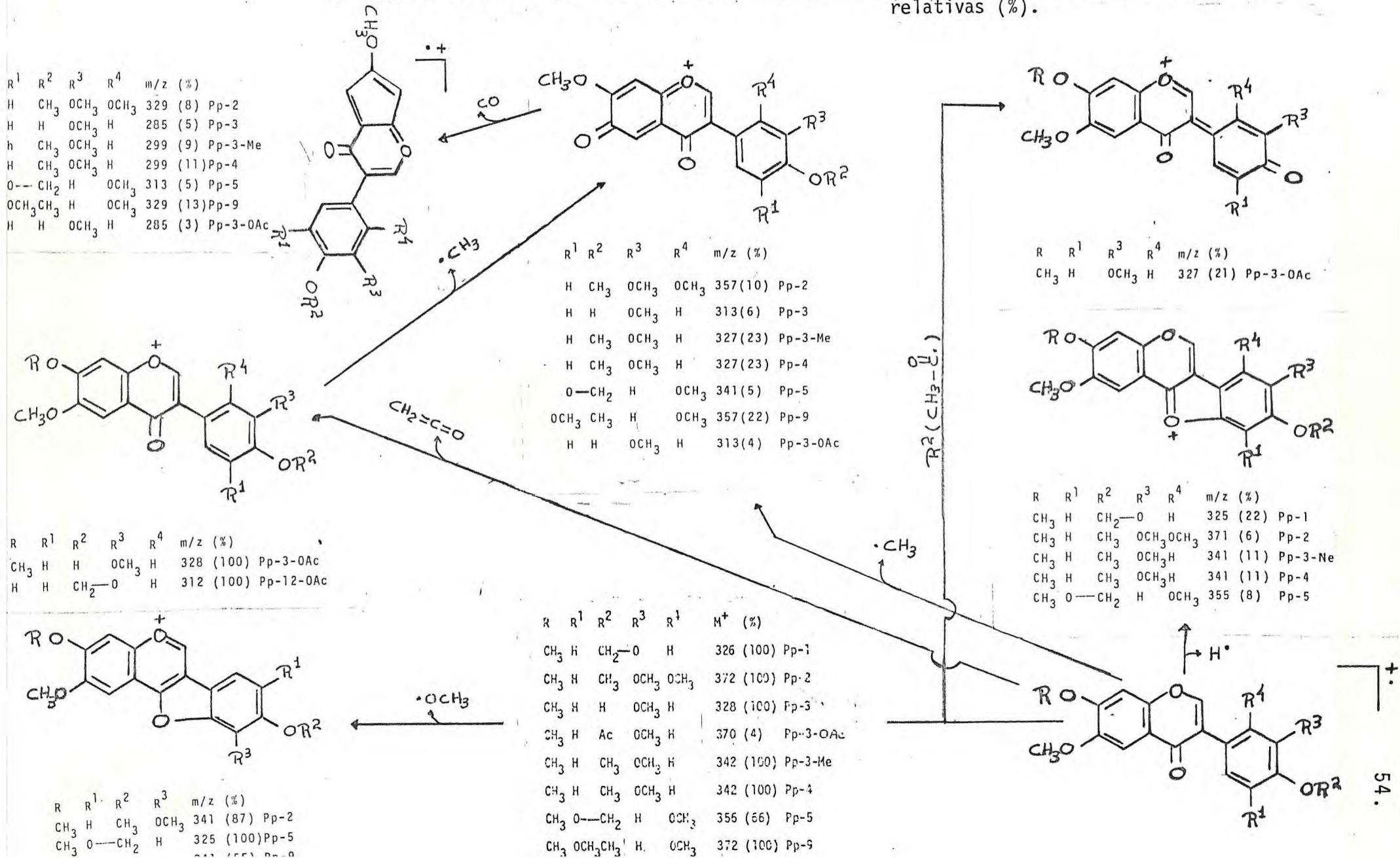
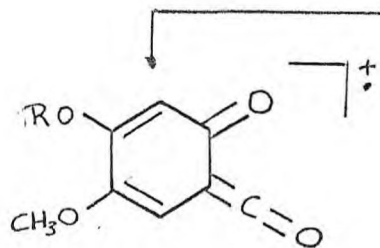


Figura 28 - Espectro de massa de Pp-12-OAc.

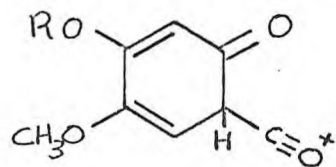
Quadro 1 - Principais caminhos de fragmentação das isoflavonas isoladas de *Pterodon polygalaeiflorus*, no espectrômetro de massa. Entre parênteses estão as abundâncias relativas (%).



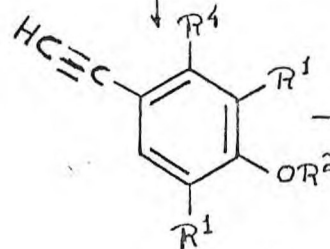
Continuação do Quadro 1.



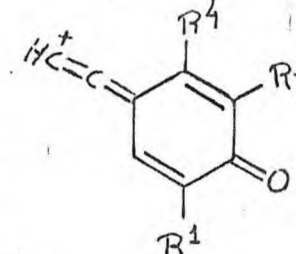
R	m/z (%)
CH ₃	180 (14) Pp-1
CH ₃	180 (7) Pp-2
CH ₃	180 (8) Pp-3
CH ₃	180 (4) Pp-3-OAc
CH ₃	180 (5) Pp-3-Me
CH ₃	180 (7) Pp-4
CH ₃	180 (7) Pp-5
CH ₃	180 (4) Pp-9
H	166 (11) Pp-12-OAc



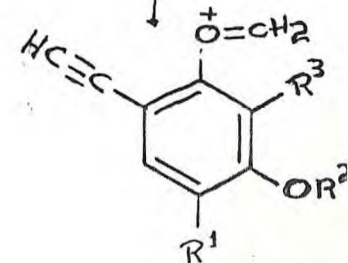
R	m/z (%)
CH ₃	181 (3) Pp-1
CH ₃	181 (95) Pp-2
CH ₃	181 (9) Pp-3
CH ₃	181 (3) Pp-3-OAc
CH ₃	181 (6) Pp-3-Me
CH ₃	181 (9) Pp-4
CH ₃	181 (51) Pp-5
CH ₃	181 (30) Pp-9
H	167 (1) Pp-12-OAc



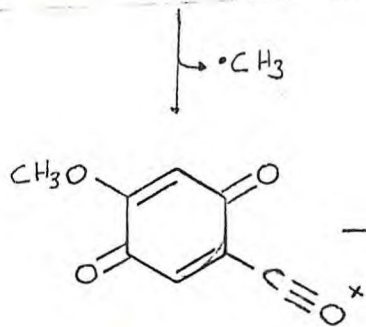
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	m/z (%)
H	CH ₂ -O	H	H	146 (10) Pp-1
H	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	192 (18) Pp-2
H	H	OCH ₃	OCH ₃	148 (14) Pp-3
H	H	OCH ₃	H	148 (3) Pp-3-OAc
H	CH ₃	OCH ₃	H	162 (5) Pp-3-Me
H	CH ₃	OCH ₃	H	162 (7) Pp-4
O-CH ₂	H	OCH ₃	H	176 (23) Pp-5
OCH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	192 (18) Pp-9
H	CH ₂ -O	H	H	146 (23) Pp-12-OAc



R ¹	R ³	R ⁴	m/z (%)
H	OCH ₃	OCH ₃	177 (9) Pp-2
H	OCH ₃	H	147 (7) Pp-4
OCH ₃	H	OCH ₃	177 (5) Pp-9

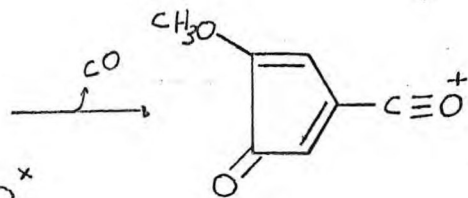


R ¹	R ²	R ³	m/z (%)
H	CH ₃	OCH ₃	191 (25) Pp-2
O-CH ₂	H	H	175 (23) Pp-5
OCH ₃	CH ₃	H	191 (22) Pp-9



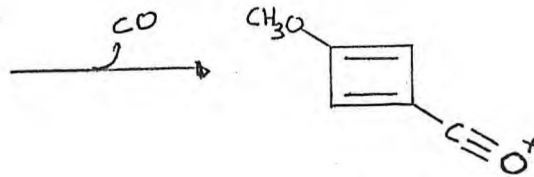
m/z 165

Pp-1(7), Pp-2(10), Pp-3(3)
Pp-3-Ac(3), Pp-3-Me(7), Pp-4(8)



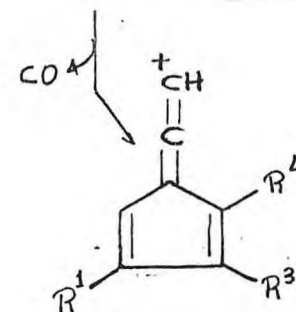
m/z 137

Pp-1(5), Pp-2(11), Pp-3(4)
Pp-3-Me(8), Pp-4(10)
Pp-5(13), Pp-9(5)



m/z 109

Pp-2(8), Pp-3-Me(5), Pp-4(6)
Pp-5(7).



R¹ R³ R⁴ m/z (%)

OCH₃ H OCH₃ 149 (88) Pp-9

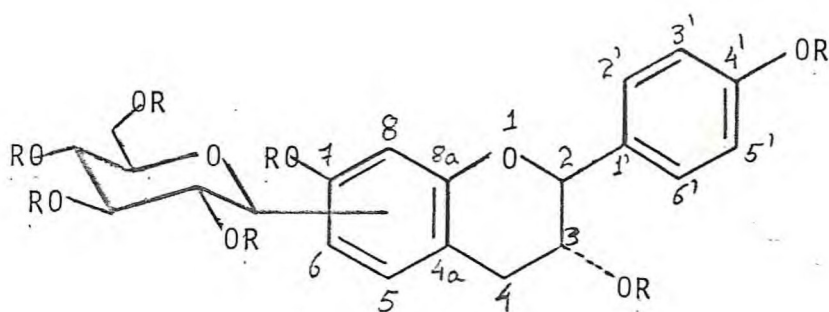
2.3. Pp-10-OAc

Do extrato acetônico do cerne de *Pterodon polygalaeiflorus* obteve-se uma fração que mostrou, pelo processo de cromatografia em camada delgada, ser uma mistura complexa e muito polar. Após acetilação e fracionamento por cromatografia em coluna de sílica gel conseguiu-se uma substância ainda impura de p.f. 82-87°C que foi denominada Pp-10-OAc.

O espectro de absorção no infravermelho (Figura 29) mostrou fortes absorção em 1750, 1220, 1190 e 1170 cm^{-1} , indicando a presença de carbonila de éster. Verificou-se também a ocorrência de absorções fracas em 1610, 1510 e 1435 cm^{-1} , características de sistema aromático. A ausência da absorção de carbonila conjugada ($\sim 1630\text{cm}^{-1}$), presente nas isoflavonas relatadas anteriormente, afastou a possibilidade de esqueleto flavonóide com C=O.

O espectro de RMN¹H a 100MHz (Figura 30) mostrou um sinal duplo em 4,85 δ (d, J=9,0Hz). O deslocamento químico e a constante de acoplamento deste sinal permitiram correlacionar com H-2 de uma flavana-2,3-trans-3-substituída (catequina-21, Tabela 12). Uma série de sinais na região de 4,00 δ a 6,00 δ , bem próximos dos sinais de hidrogênios da ose do C-glicosídeo da delpanitina-heptaacetato (23) (Tabela 13), sugeriu que se trata de um C-glicosídeo, em perfeito acordo com as dificuldades encontradas para seu isolamento e com a elevada polaridade referida acima. Reforçando esta hipótese, o sinal em 1,78 δ é também compatível com aquele do grupo acetoxi⁽³¹⁾ em C-2" da ose na delpanitina⁽³⁰⁾ (Tabela 14). Os dois grupos acetoxi em

anel aromático, sinais simples em δ 2,426 e 2,296, foram localizados nas posições 4' e 7, com apoio nas regras de biossíntese. A quase completa coincidência dos dados espectrais apresentados nas Tabelas 21, 13 e 14 nos levaram a admitir a estrutura de uma C- β -D-glicopiranosil-3,4',7-tri-hidroxi-flavana (26) para Pp-10. A localização do sinal do próton H-3, entre 5,1 e 5,436.



R=H, Pp-10 (26)

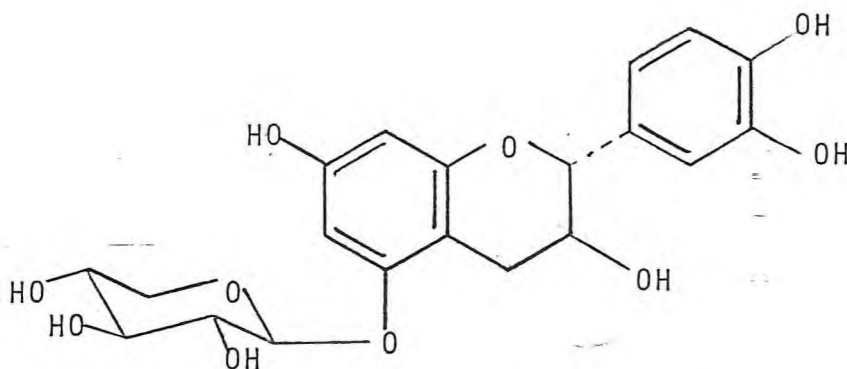
R=Ac, Pp-10-OAc (27)

superposto aos prótons da ose H-2", H-3" e H-4" (veja Tabela 12) e a presença do sinal do grupo CH₃-CO em 2,036 (veja Tabela 14) indicaram que hidroxila da posição 3 não está livre. Os sinais dos prótons aromáticos se apresentam superpostos, de modo que se torna difícil definir a posição da ligação glicosídica no anel A. A unidade glicosil foi identificada oxidando Pp-10-OAc em presença de FeCl₃ (32) e o açúcar obtido foi comprovado pelo processo de cromatografia em papel comparando-se com padrões de vários açúcares, o que permitiu deduzir que se tratava da glicose.

Os sinais dos carbonos no espectro de RMN¹³C (Figura 32, Tabelas 15 e 16) foram atribuídos com o auxílio de valores de $\delta^{13}\text{C}$ referidas na literatura (35,36,37) para os compostos 28, 29 e 30 (Quadro 2). A ausência de sinal entre 90 e 105 ppm confirma que a Pp-10-OAc é C-glicosídeo,

Não se tendo chegado a uma conclusão final sobre a estrutura de Pp-10, e propondo-se que se trata de uma nova substância, é necessário trabalho adicional envolvendo metodologia química aplicada a esse composto para completar a análise espectroscópica.

É importante lembrar que catequinas livres têm mostrado ações farmacológicas.⁽³⁷⁾ Pode-se aqui mencionar que a literatura⁽³⁹⁾ descreve (31) como estimulante do apetite.



(+)-catequina-5-β-D-xilosídeo
(31)

Tabela 12 - Deslocamento químico (δ , CDCl₃) dos protons do anel heterocíclico em flavanas 2,3-trans e 2,3-cis-3-substituídas.

2,3- <u>trans</u> (catequinas 21)								
COMPOSTOS	H-2	H-3	H-4	H-4*	J 3,4	J 3,4*	J 4,4*	Ref.
3-OH-2'-hidroximetil	5,02 (d,J=9Hz)	4,00	3,09	2,90	5 Hz	10,5 Hz	16,0 Hz	33
3-OH-7,3',4'-trimetoxi	4,67 (d,J=8Hz)	xx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	34
3-OH-7,8,3',4'-tetrametoxi	4,76 (d,J=7,8Hz)	4,04	2,93	2,75	4,5Hz	9,2Hz	15,6Hz	34
3-OH-7,8,4'-trimetoxi	4,83 (d,J=7,6Hz)	4,09	2,98	2,83	3,9Hz	9,8Hz	15,8Hz	34
(-)-3-OH-7,3',4',5'-tetrametoxi	4,65 (d,J=8,4Hz)	4,08	3,07	2,85	4,8Hz	9,8Hz	15,5Hz	34
(+)-3-OAc-5,7,3',4'-tetrametoxi	5,01 (d,J=6,7Hz)	5,35	2,90	2,67	5,4Hz	7,0Hz	16,8Hz	34
2,3- <u>cis</u> (epicatequinas 22)								
3-OAc-7,8,3',4'-tetrametoxi	5,12 (d,J=1,2Hz)	5,44	2,93	3,26	2,6Hz	4,6Hz	17,4Hz	33
3-OAc-4'-metoxi-6-metil	5,05 (d,J=1,5Hz)	5,38	2,93	3,25	2,4Hz	4,8Hz	17,6Hz	33
3-OH-5,7,4'-trimetoxi	4,92 (d,J=1,0Hz)	4,20	2,86	2,86	3,0Hz	3,0Hz	xxx	34
3-OAc-5,7,4'-trimetoxi	4,48 (d,J=1,0Hz)	5,40	2,91	2,91	3,2Hz	3,2Hz	xxx	34
3-OAc-7,3',4'-trimetoxi	5,07 (d,J=1,4Hz)	5,40	2,91	3,24	2,4Hz	4,4Hz	17,2Hz	34

xx - parcialmente encoberto pelos sinais das metoxilas.

xxx - não foram assinalados pelos autores.

H-4* = H-4 - quase axial.

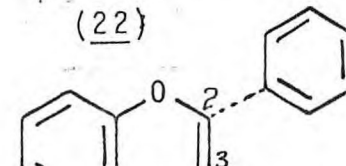
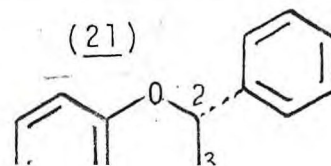


Tabela 13-Deslocamentos químicos (δ , CDCl_3) dos protons da ose do glicosídeo (23) comparados com aqueles de Pp-10-OAc.

COMPOSTO	H-1''	H-2''	H-3''	H-4''	H-5''	H-6''	Ref.
Dalpanitina	5,72		5,12 - 5,46			4,20	
Hepta-acetato (<u>23</u>)	(d,J=10Hz)					(d,J=18Hz)	30
Pp-10-OAc	5,72 (d,J=10Hz)		5,10 - 5,43		3,85	4,02 (d,d,J=12 e 2Hz) 4,44 (d,d,J=12 e 4Hz)	

Tabela 14-Deslocamentos químicos (δ , CDCl_3) dos grupos CH_3CO nos compostos (23, 24, 25) comparados com aqueles de Pp-10-OAc.

COMPOSTO	3	4'	5'	7'	2''	3''	4''	6''	Ref.
Dalpanitina-hepta-acetato (<u>23</u>)	-	2,33	2,43	2,40	1,76	2,08	2,08	2,03	30
Dalpanitina-tetra-acetato (<u>24</u>)	-	-	-	-	1,76	2,06	2,03	2,03	30
(+)-catequina- β -D-xilopiranosídeo (<u>25</u>)	1,95	-	-	-	2,07	2,08	2,08	-	38
Pp-10-OAc	2,03	2,29	-	2,42	1,78	2,09	2,06	2,05	

Tabela 15 - Deslocamento químico (δ , CDCl₃) dos carbonos de flavanas 3-substituídas (28, 29) comparados com aqueles de Pp-10-OAc.

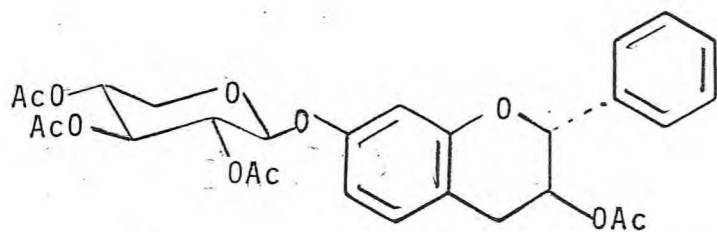
COMPOSTOS	Número dos carbonos																Ref.
	2	3	4	4a	5	6	7	8	8a	1'	2'	3'	4'	5'	6'		
28	81,2	66,6	28,1	99,4	156,3*	95,5	156,6*	94,3	155,5	130,8	114,7	145,0	145,0	115,4	118,8	35	
29	81,6	67,9	27,6	101,6	159,4	91,7	158,5	92,9	155,1	130,4	109,9	149,0	149,0	111,0	109,9	37	
Pp-10-OAc	76,6	67,9	35,8	121,1	130,6	121,04	153,4		152,0	133,9	130,4	121,4	149,4	121,4	130,4		

* Estes sinais podem ser trocados.

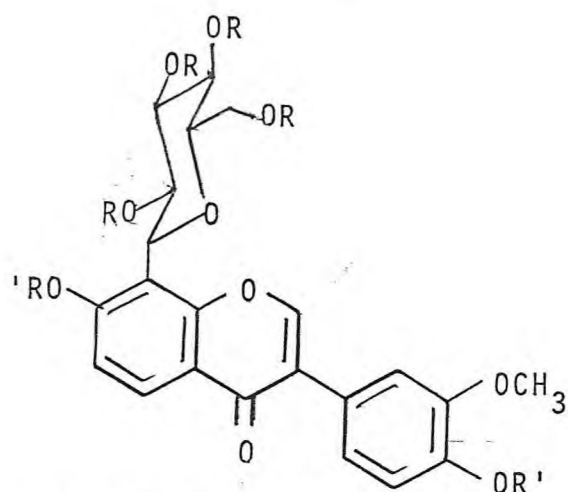
Tabela 16 - Dados de RMN¹³C (δ , CDCl₃) da β -glicose-OAc comparado com os de Pp-10-OAc

COMPOSTOS	Número dos carbonos						Ref.
	C-1''	C-2''	C-3''	C-4''	C-5''	C-6''	
β -glicose(OAc)	91,80	70,36	72,80	67,90	72,80	61,60	36
Pp-10-OAc	77,66	69,69	72,50	67,93	72,86	61,66	

Quadro 2 - Modelos usados para correlacionar os dados dos espectros de RMN¹³C e RMN¹H com aqueles de Pp-10-OAc.

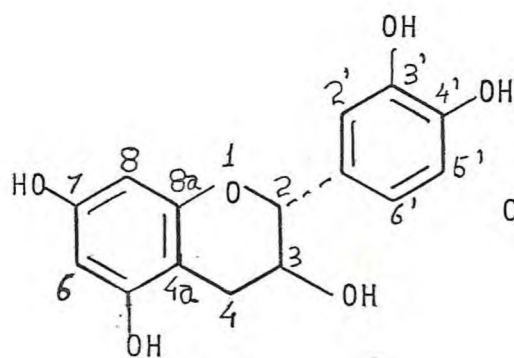


(25)

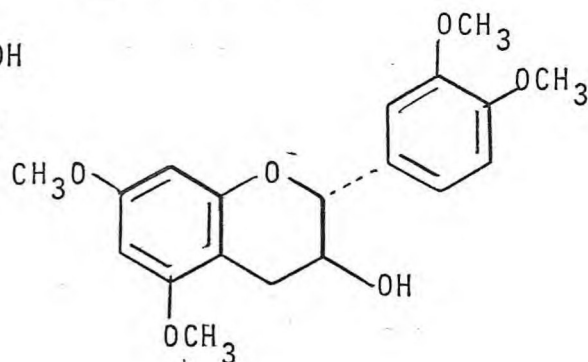


(23) R=R'=Ac

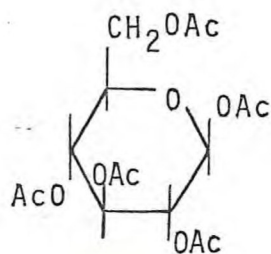
(24) R=Ac, R'=Me



(28)



(29)



(30)

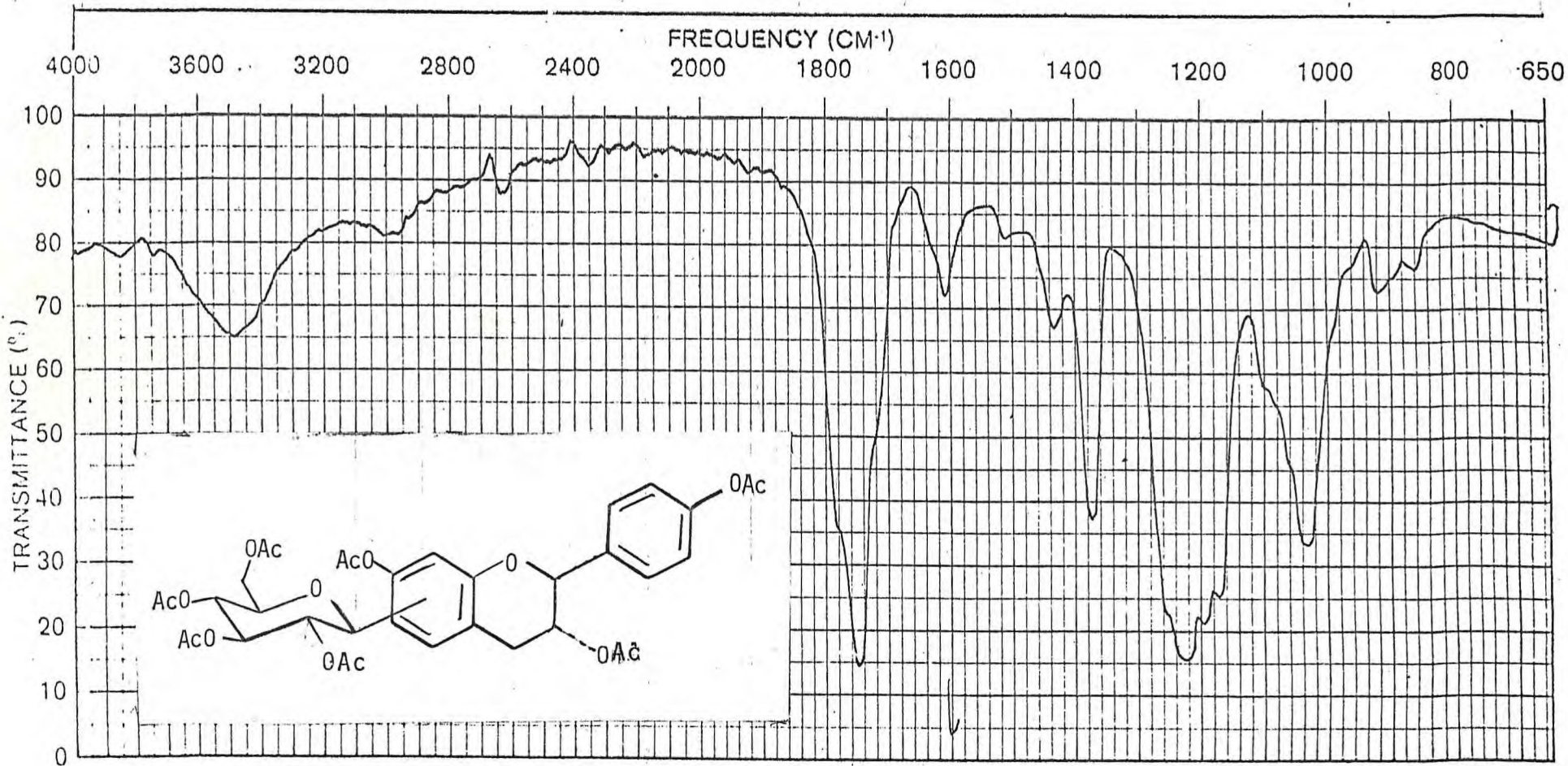


Figura 29 - Espectro no I.V. de Pp-10-OAc. (Fase KBr)

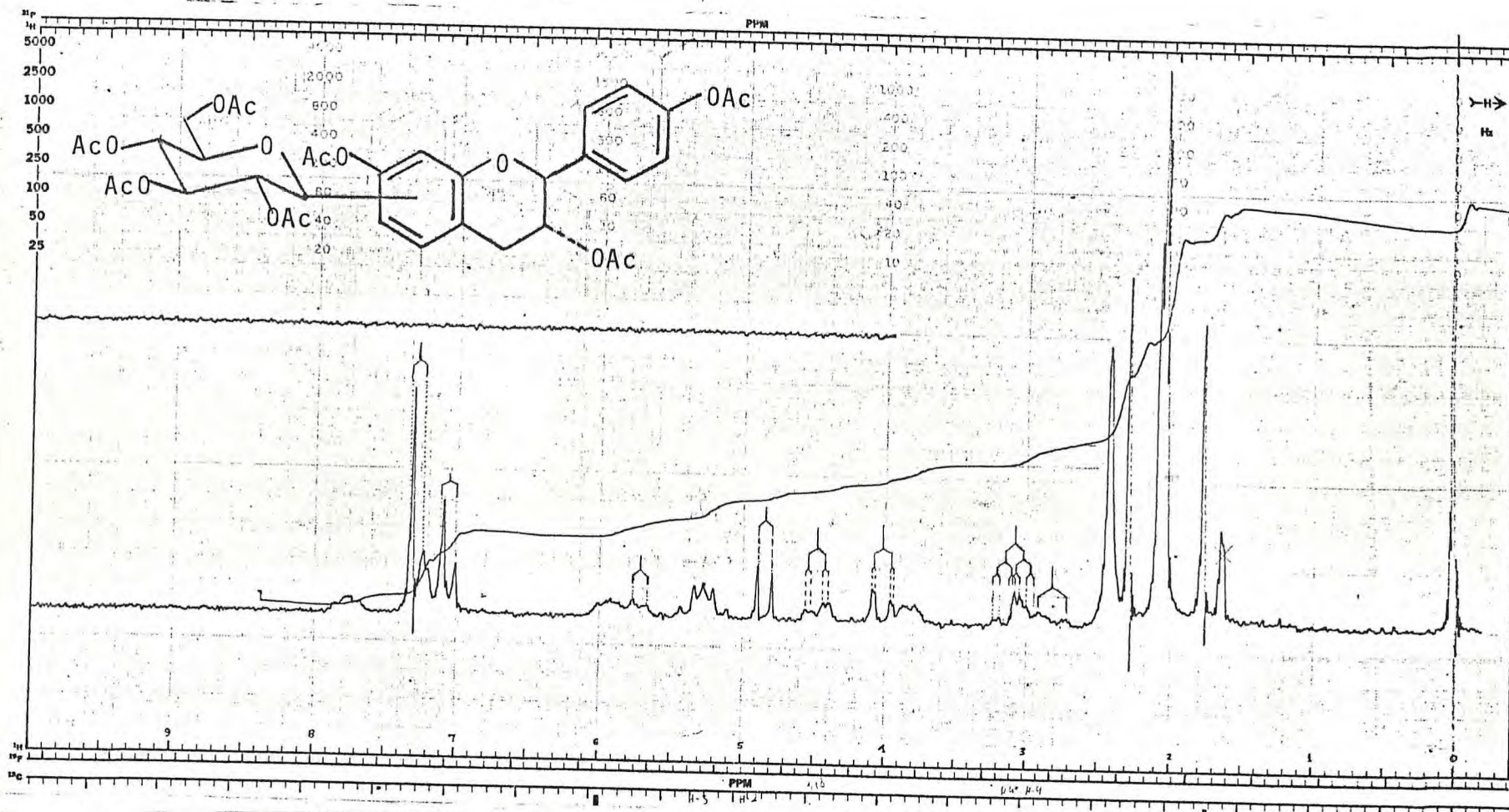


Figura 30 - Espectro de RMN^1H de Pp-10-OAc (CDCl_3 , 100MHz).

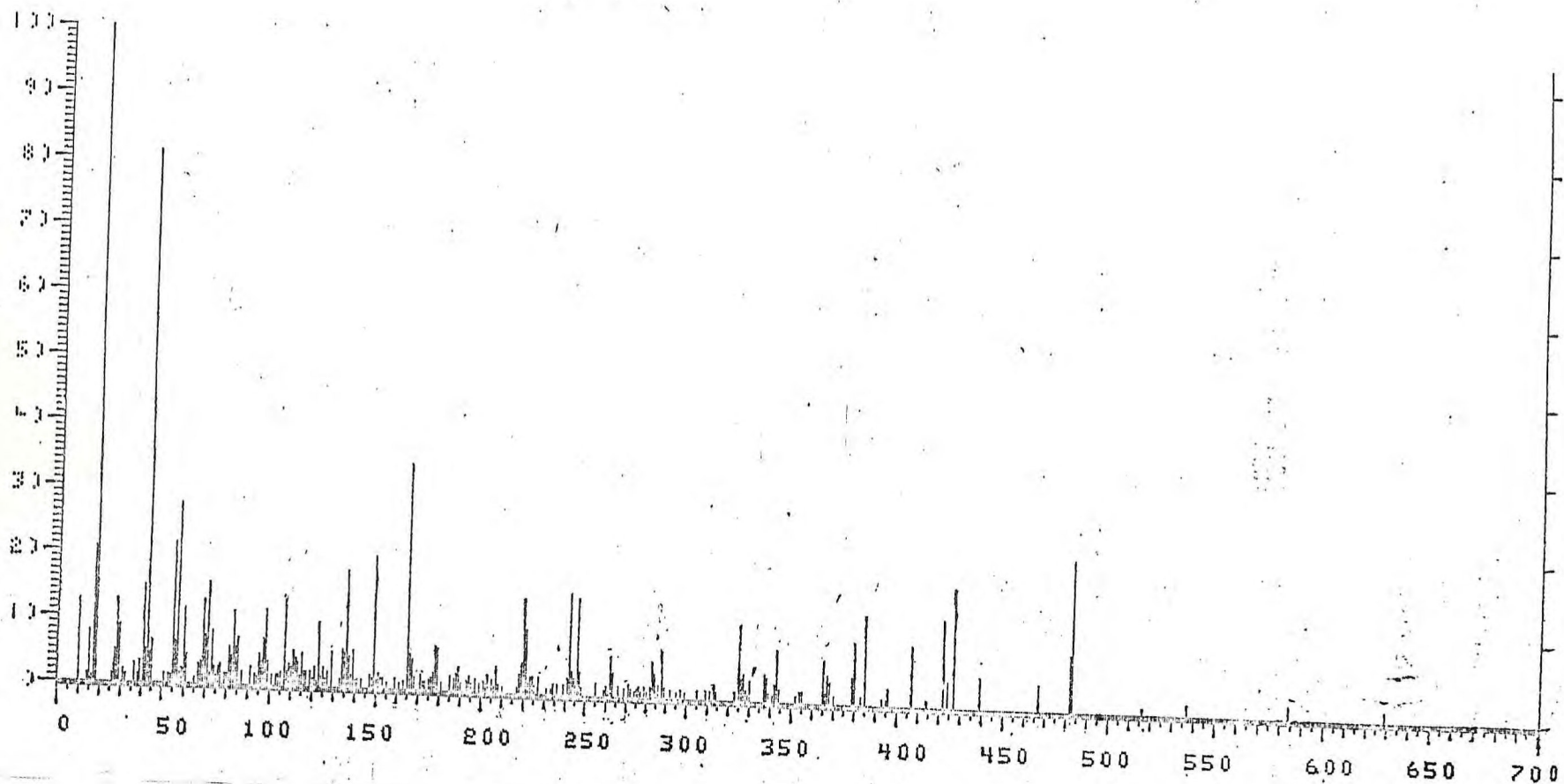
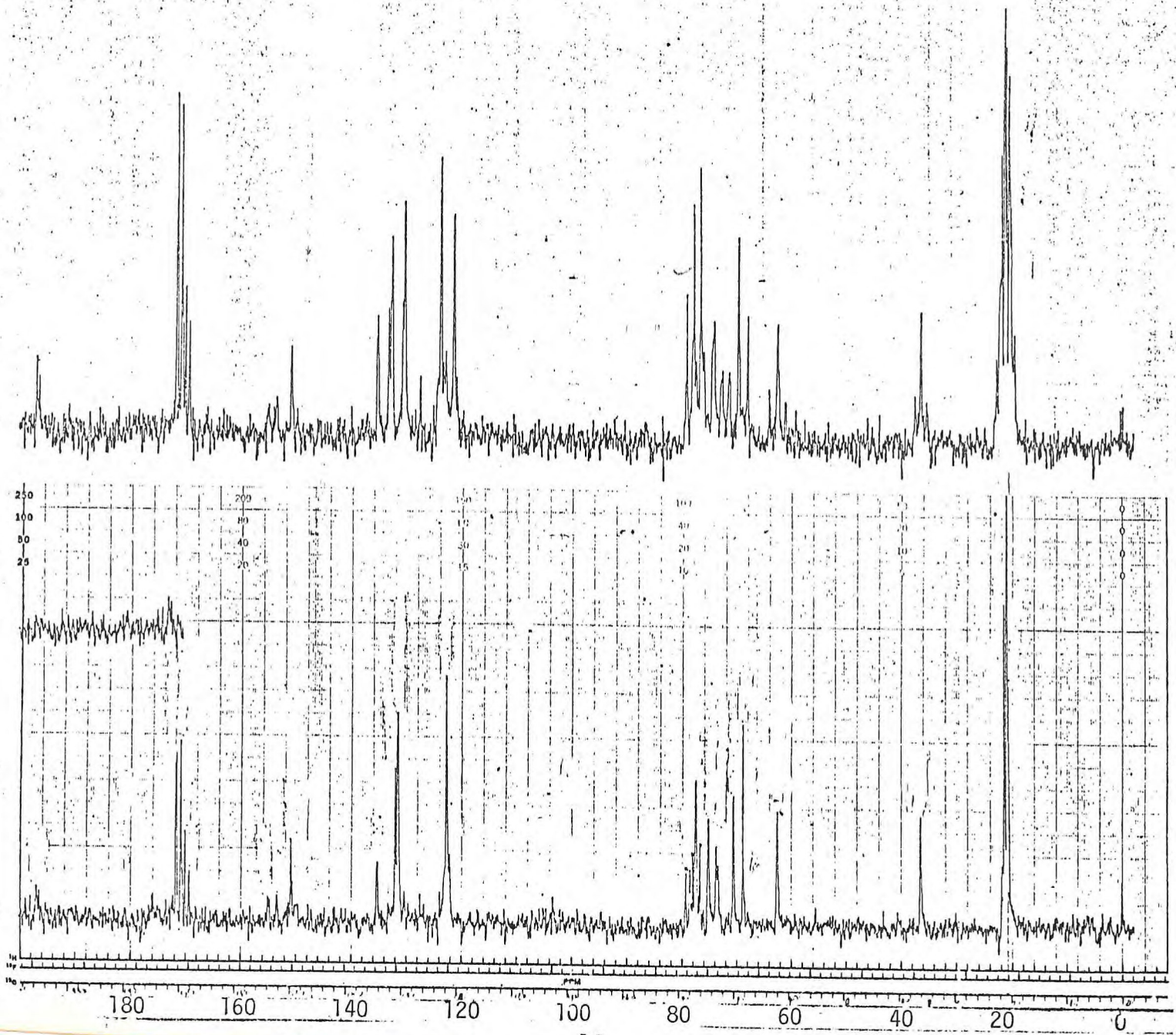
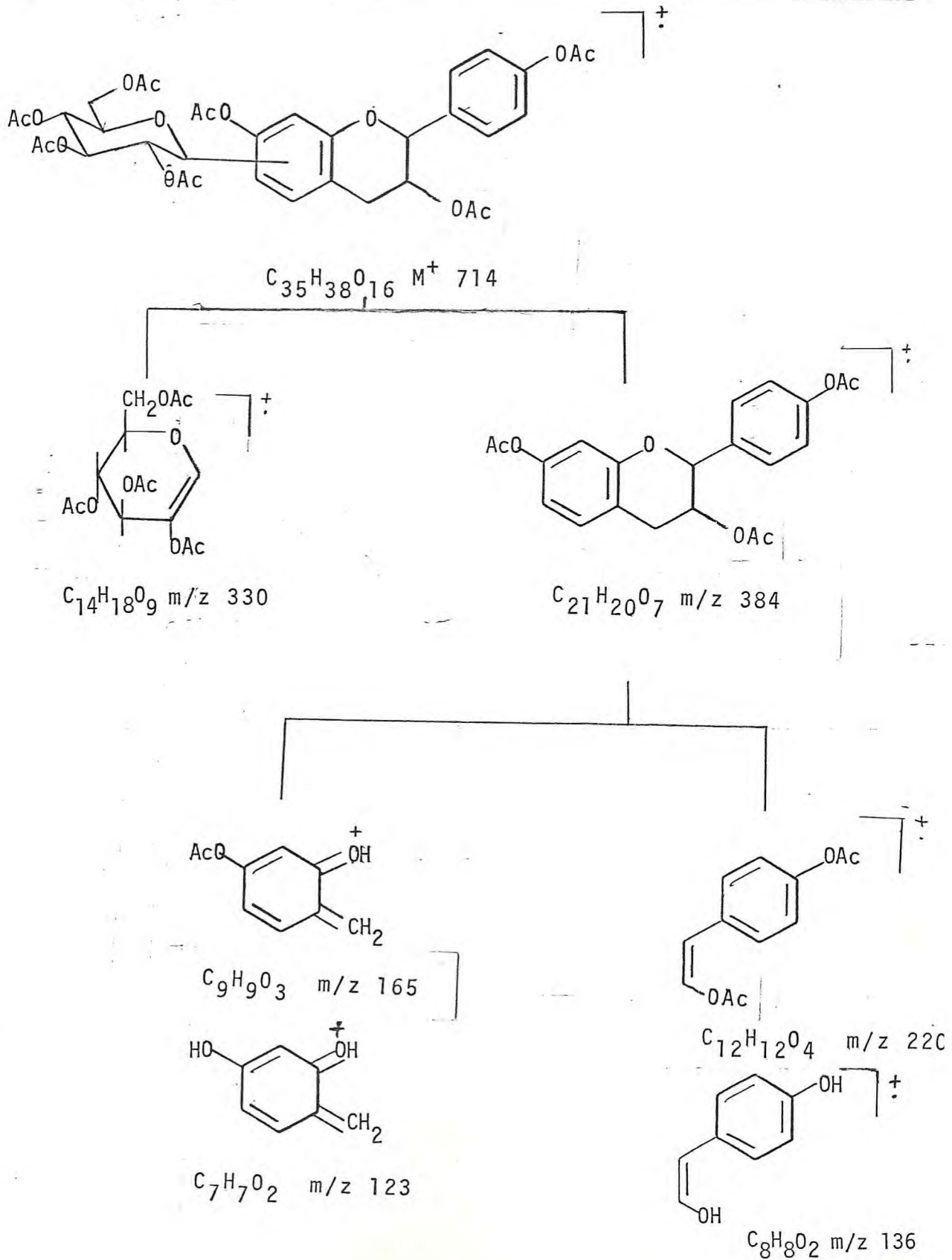


Figura 31 - Espectro de massa de Pp-10-OAc.



Espectro de RMN ^{13}C de Pp-10-OAc (CDCl_3)

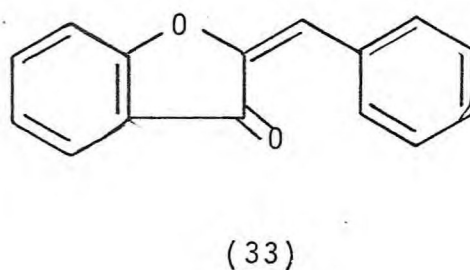
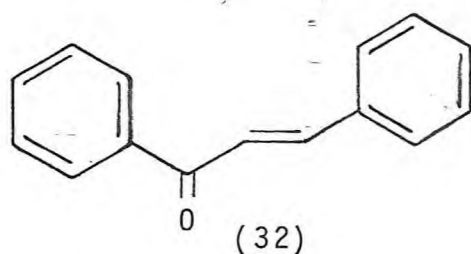
Quadro 3 - Fragmentação proposta para Pp-10-OAc no espectrômetro de massa.



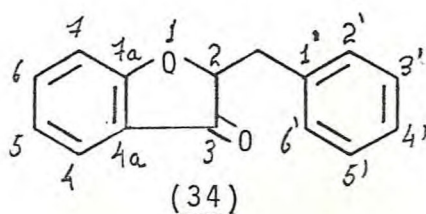
2.4. Pp-8-OAc

Esta substância foi isolada do eluato acetônico do cerne previamente acetilado. Dados espectrais revelaram tratar-se de uma mistura. Várias tentativas de purificação não conduziram ao resultado almejado.

O espectro na região do ultravioleta (Figura 33) mostrou-se compatível com esqueleto de chalcona (32) ou de auroa (33), em face das bandas com máximos de absorções em $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm) 262 ($\epsilon=13.590$), 278 ($\epsilon=12.517$), banda II, e $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm) 329 ($\epsilon=12.987$), banda I. (40)

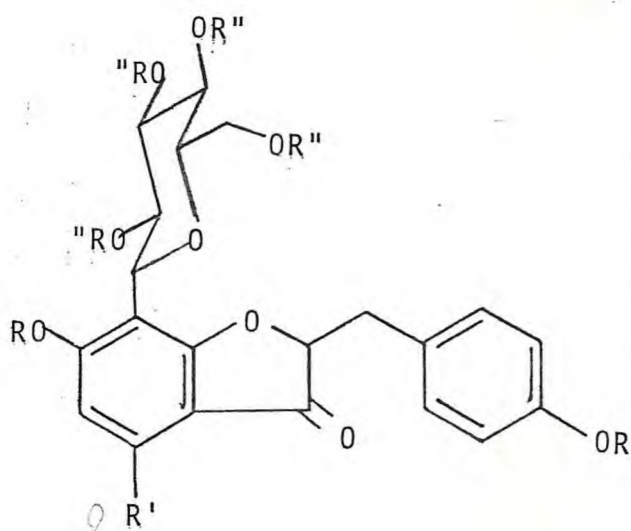


O espectro de RMN¹H a 60MHz (Figura 34) revelou-se semelhante ao da Pp-10-OAc (Figura 30). A presença de um sinal simples em 1,77 δ foi atribuída aos protons do grupo acetoxi em C-2" de C-glicosídeo, permitindo admitir a existência deste sistema em Pp-8-OAc. Um sinal duplo em 3,13 δ está em desacordo com a estrutura de uma chalcona, sugerindo o grupo metileno benzílico de uma dihidro-auroa (34).



O sinal triplo em 5,97 δ foi atribuído ao proton H-2. Os dois sinais simples em 2,27 δ e 2,35 δ foram assinalados como correspondentes a protons de grupos acetoxila localizados nas posições 4' e 6 respectivamente (veja Tabela 14, pág.60). Dois sinais duplos 7,25 δ e 6,98 δ (d,J=7,0Hz) caracterizaram os protons do anel B, formando um sistema AA'BB'. Os sinais duplos em 7,78 δ e 6,67 δ (d,J=9,0Hz), característico de um sistema AB, mostraram claramente que os dois protons do anel A devem ser localizados em orto. Estes sinais foram atribuídos aos protons H-4 e H-5, respectivamente, definindo a localização da ligação glicosídica no carbono 7 do anel A. um sinal simples em 12,97 δ , característico de hidroxila quelada, reforça a hipótese de uma mistura, provavelmente, a 4-hidroxi-dihidroauro-na como impureza.

Das discussões acima resultou a proposta estrutural (36) para a Pp-8-OAc e conseqüentemente, a Pp-8 surgiu com 7- β -D-glicopiranosil-6,4'-dihidroxi-dihidroauro-na (35).



R	R'	R''	
H	H	H	Pp-8 (35)
H	Ac	Ac	Pp-8-OAc (36)
OH	Ac	Ac	impureza (37)

Os espectros de massa (Figura 35 e 35a) mostraram pico molecular em 670 dalton, compatível com a fórmula molecular $C_{33}H_{34}O_{15}$. Os picos intensos a 107, 149, 165 e 644 dalton (Quadro 4) confirmaram a presença das duas dihidroauronas.

A comprovação da unidade glicosil foi feita por oxidação de Pp-8-OAc em presença de $FeCl_3^{(32)}$ obtendo-se a ose, que foi identificada através de análises por cromatografia em papel, com padrões de referência, como sendo a glicose.

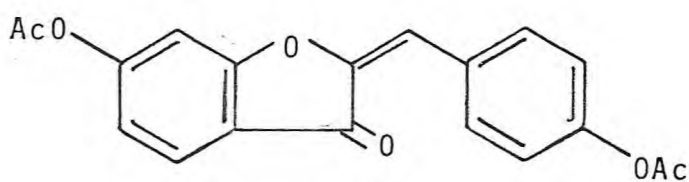
A correlação dos sinais de RMN ^{13}C (Figura 36) foi proposta com base nos valores de $\delta^{13}C$ relatados na literatura $(41,36)$ para a 4',6-OAc-aurona (38) e glicose (30), corroborando com a estrutura proposta (Tabela 17 e 18).

Tabela 17 - Comparação dos dados em RMN ^{13}C de Pp-8-OAc com aqueles da literatura. (41)

CARBONOS	COMPOSTOS	
	(38)	Pp-8-OAc
=CH	112,1	
CH ₂		37,10
2	147,1	74,62
3	183,2	200,25
4	125,5	130,88
4a	119,1	117,21
5	117,5	115,08
6	157,3	156,26
7	106,6	114,95
7a	166,6	162,98
1'	129,8	132,98
2'	132,7	130,13
3'	122,1	121,60
4'	151,7	149,86
5'	122,1	121,60
6'	132,7	130,13
R-C=C	168,9	168,97
O	168,2	167,77
		170,18
		169,88
		169,32

Tabela 18 - Dados de RMN ^{13}C de β -glicose acetilada comparados com os de Pp-8-OAc.

Compostos	Números de carbonos						Ref.
	C-1"	C-2"	C-3"	C-4"	C-5"	C-6"	
Acetato da β -glicose	91,80	70,36	72,80	67,90	72,80	61,60	36
Pp-8-OAc	76,42	69,98	70,23	68,47	71,47	62,09	



(38)

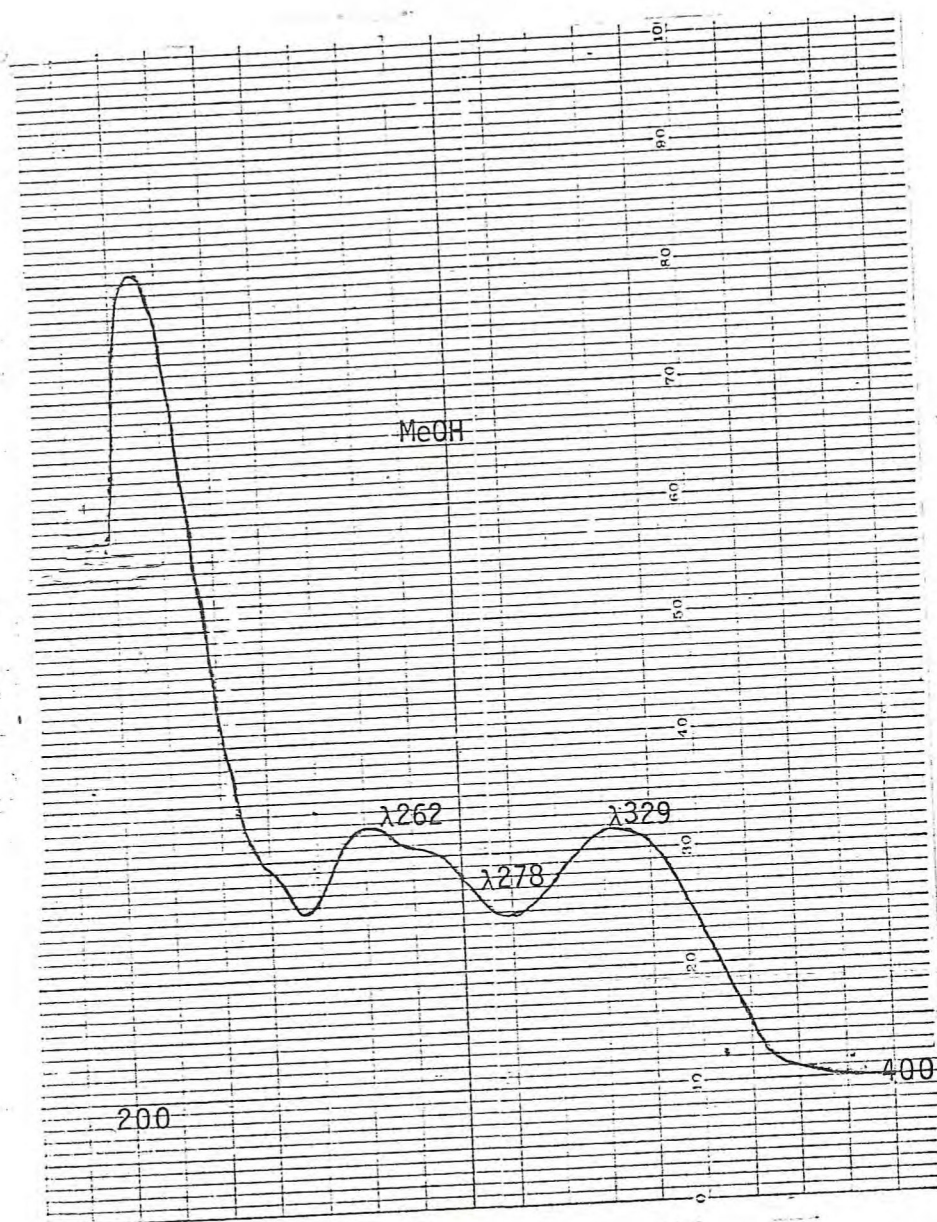
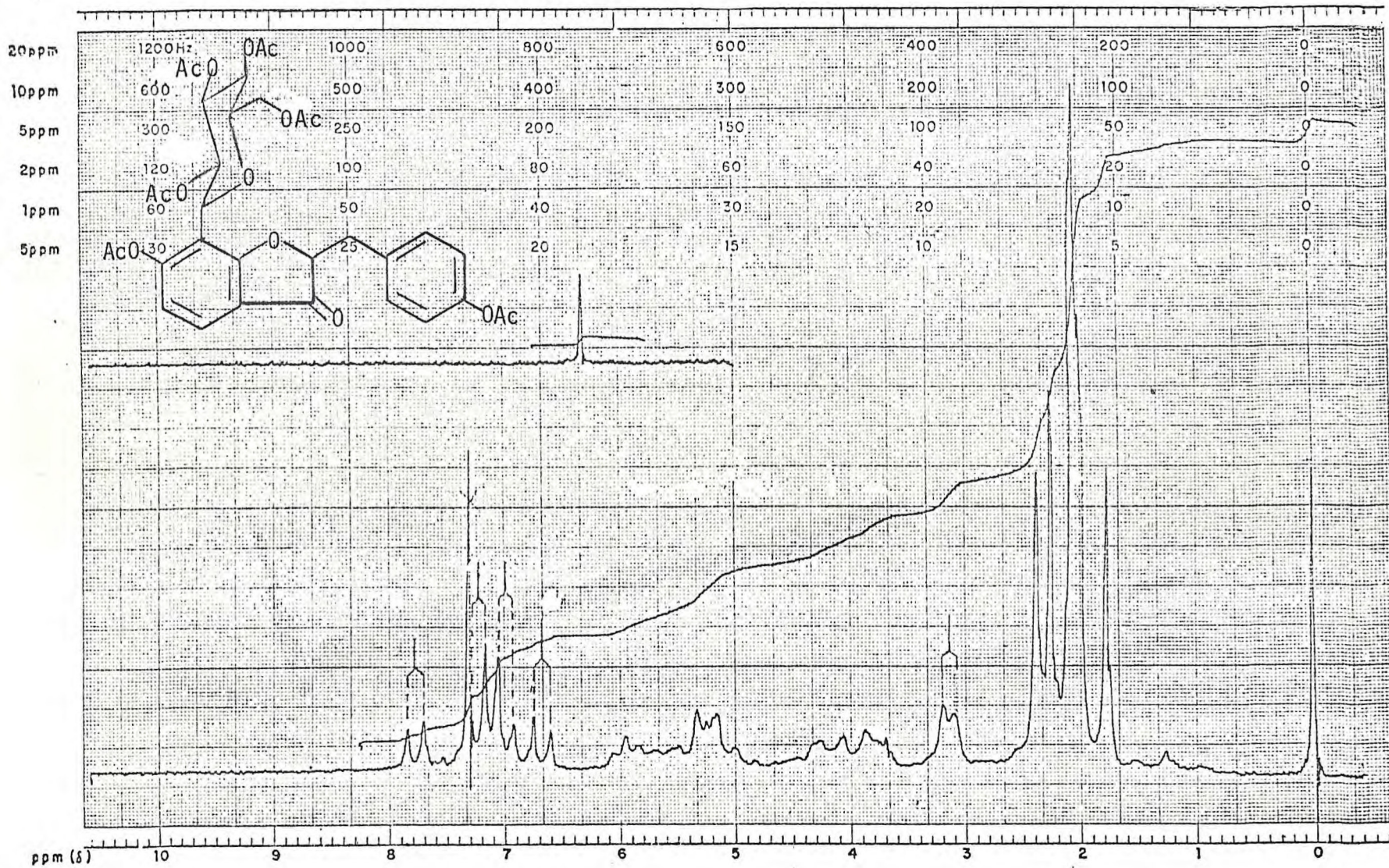


Figura 33 - Espectro de U.V. de Pp-8-OAc



EM-360 60 MHz NMR SPECTROMETER

Figura 34 - Espectro de RMN^1H de Pp-8-OAc (CDCl_3 , 60MHz)

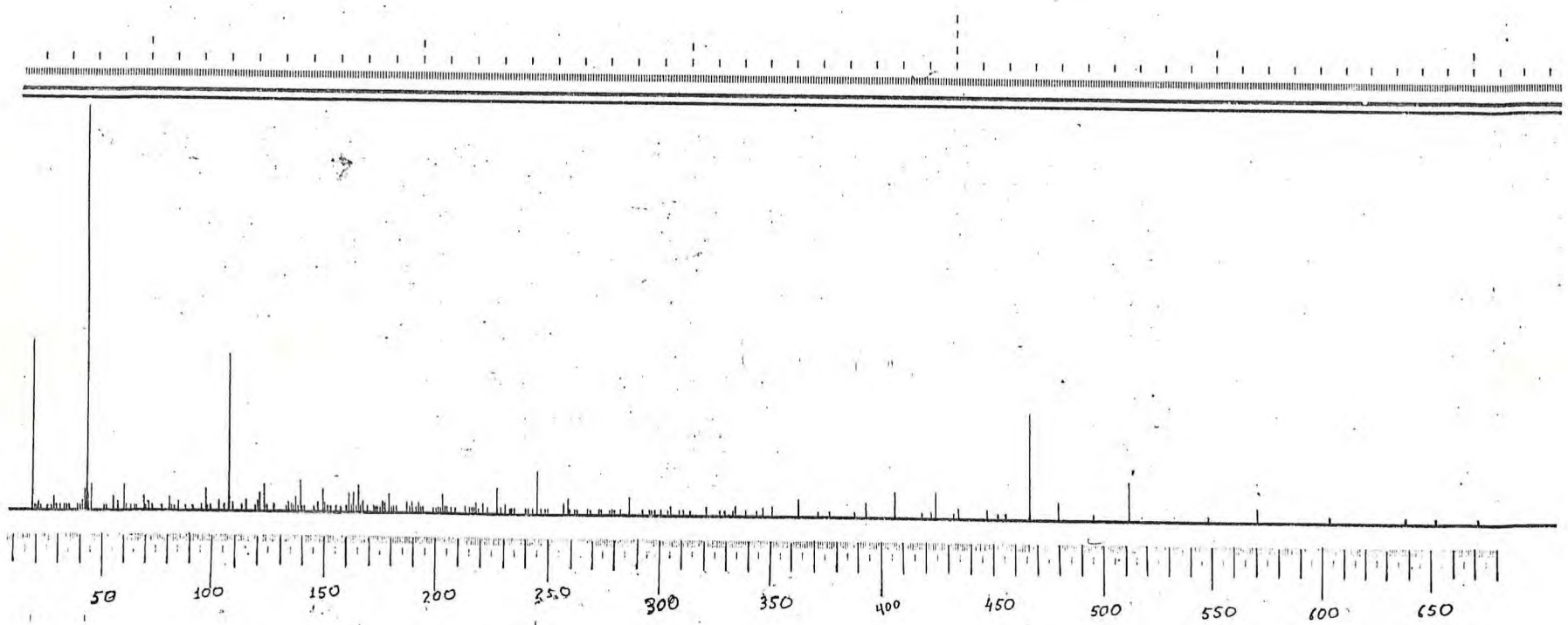


Figura 35 - Espectro de massa de Pp-8-OAc

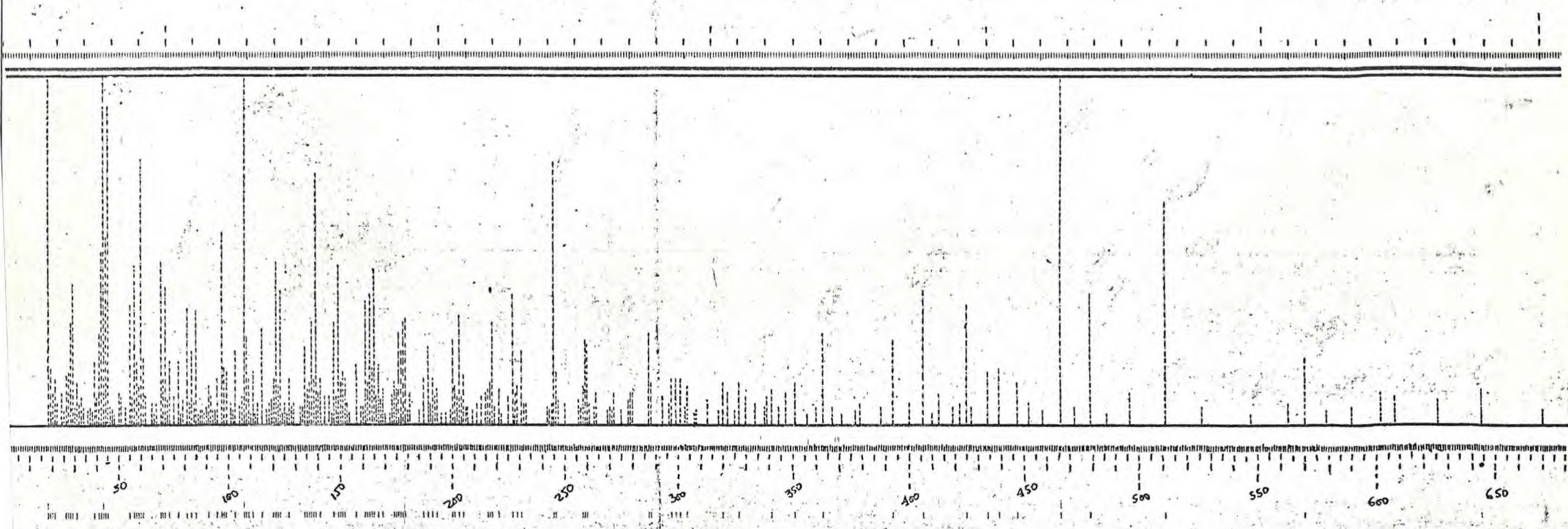
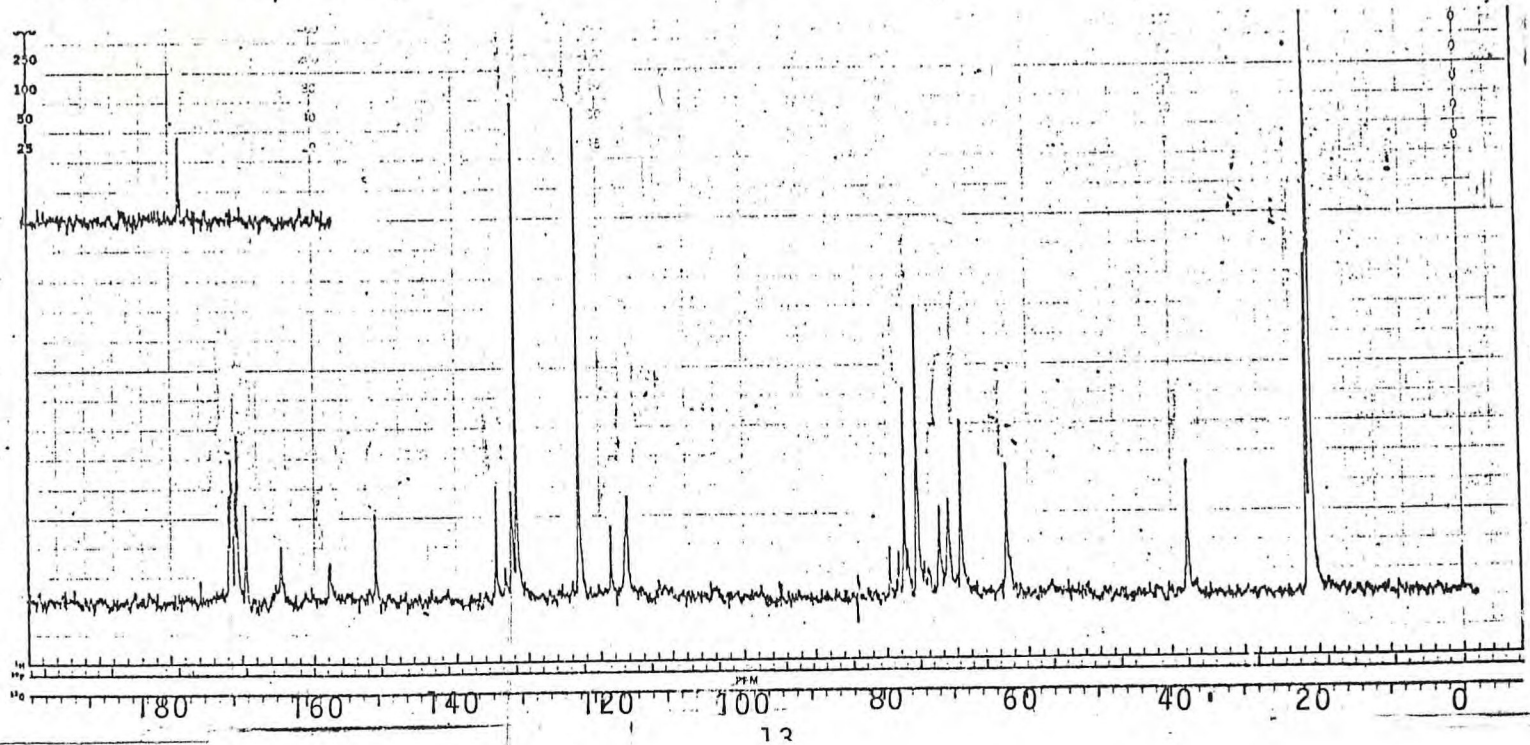
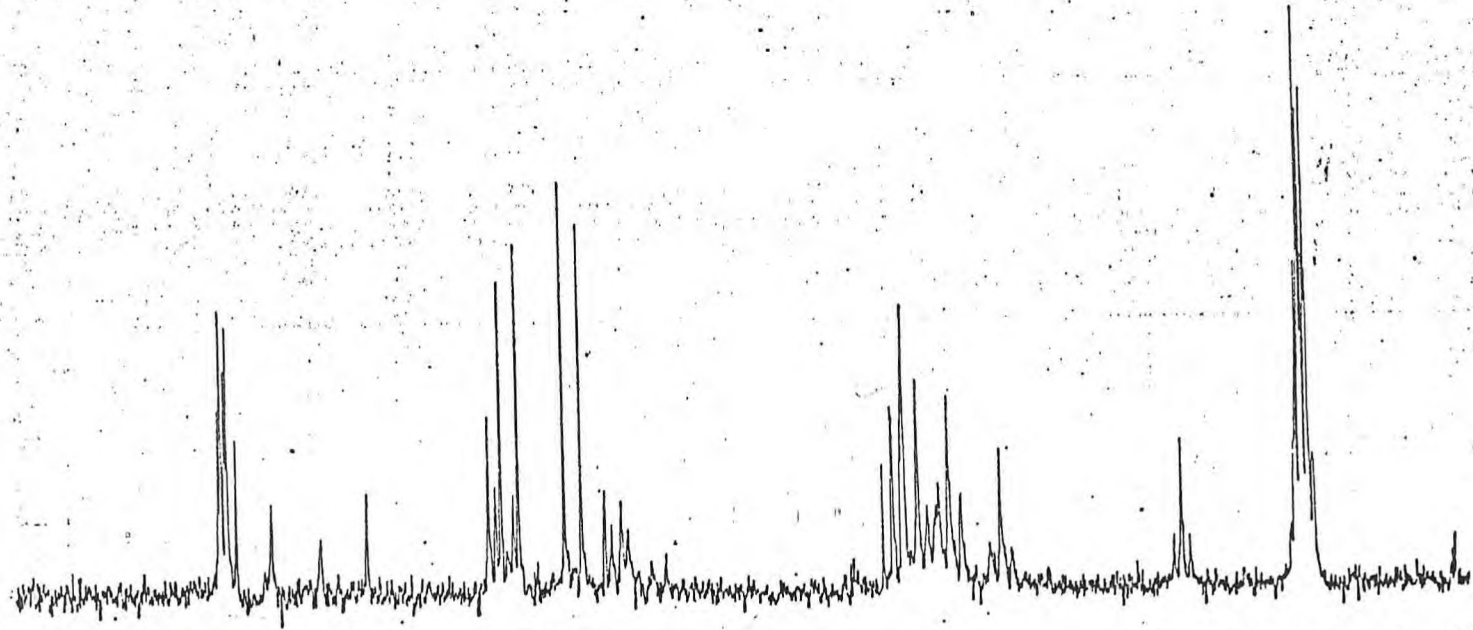
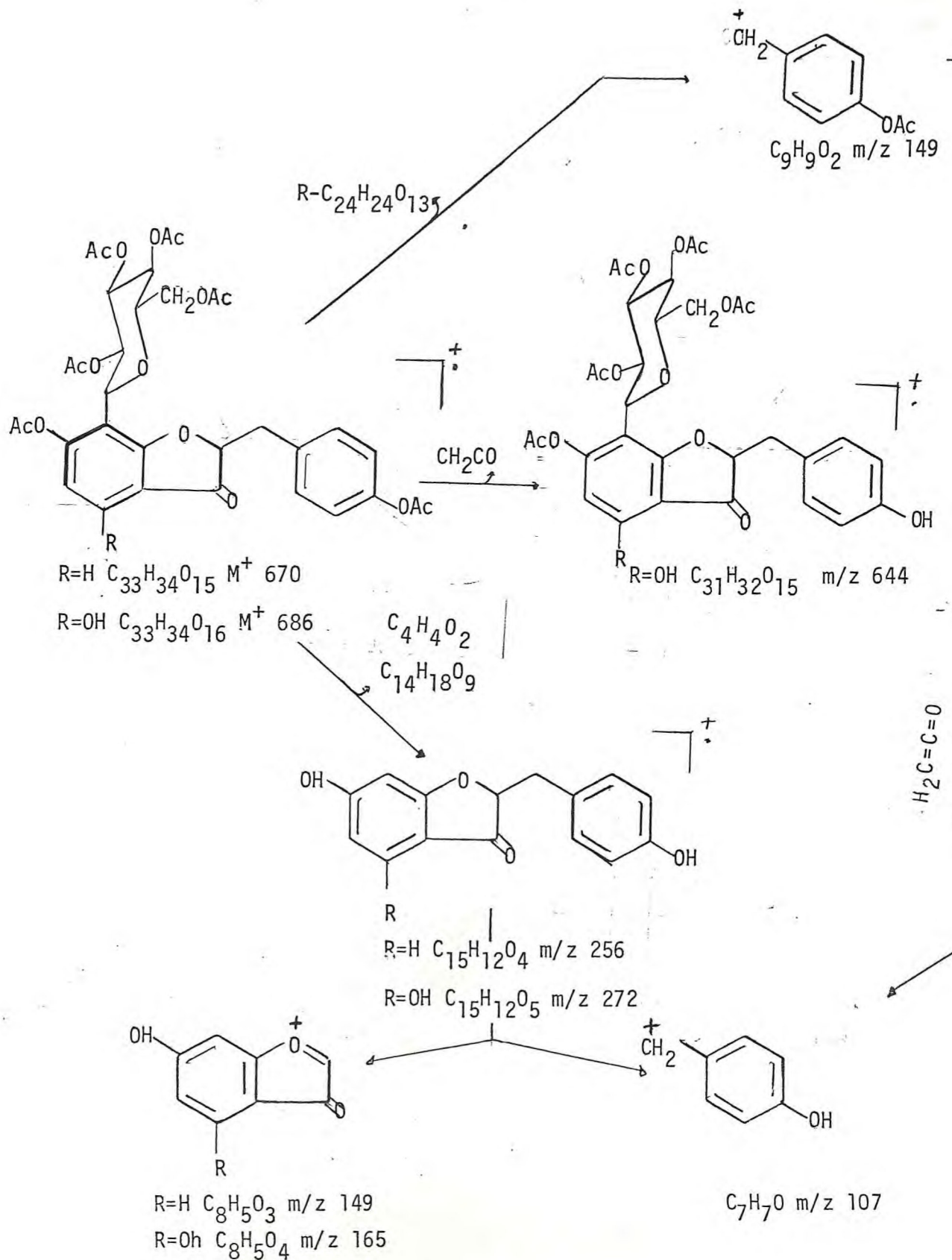


Figura 35a - Espectro de massa de Pp-8-OAc ampliado.



Quadro 4 - Principais caminhos de fragmentação de Pp-8-OAc no espectrômetro de massa.



2.5. Pp-11

O espectro na região do infravermelho (Figura 37) mostrou fortes absorções em 1600, 1580, 1518 cm^{-1} características de sistema aromático. Revelou também larga absorção na região de estiramento O-H de grupo carboxílico, aparecendo a carbonila em 1680 cm^{-1} , sugerindo conjugação.

O espectro de RMN¹H (Figura 38) revelou tratar-se de uma substância bastante simples. Observou-se sinais de um sistema do tipo AA'BB' em 8,15 δ (d, J=9,0Hz) e 7,0 δ (d, J=9,0Hz). Revelou, ainda, a presença de uma absorção simples em 4,02 δ , representando três protons, que foi atribuído a uma metoxila aromática.

O espectro de massa (Figura 39) apresentou o pico do íon molecular em 152 dalton, compatível com a fórmula molecular $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$.

De acordo com a análise dos espectros de infravermelho, RMN¹H e massa, dos oito hidrogênios sugeridos pela fórmula molecular sete foram distribuídos no anel aromático: três deles pertencem a uma metoxila em posição para a uma carbonila; quatro foram ligados diretamente ao anel aromático para formar o sistema AA'BB'. Assim, surgiu a estrutura do ácido p-metoxibenzoico para Pp-11. O ponto de fusão (182-184°C) e os demais dados espectrais são coincidentes com aqueles descritos na literatura. (42)

A fragmentação no espectrômetro de massa, típica de ácido aromático (43) (Quadro 5), serviu para apoiar a estrutura proposta.

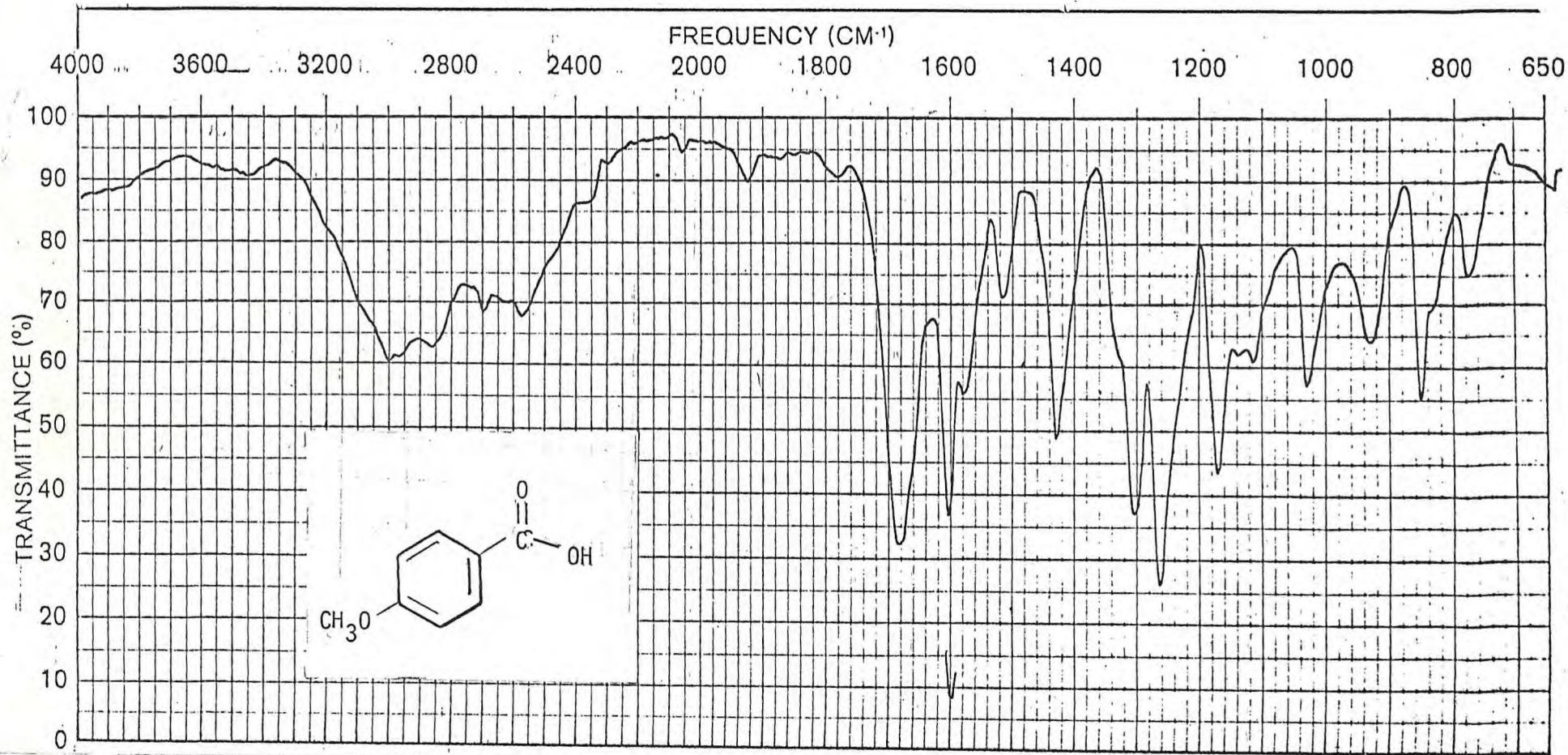
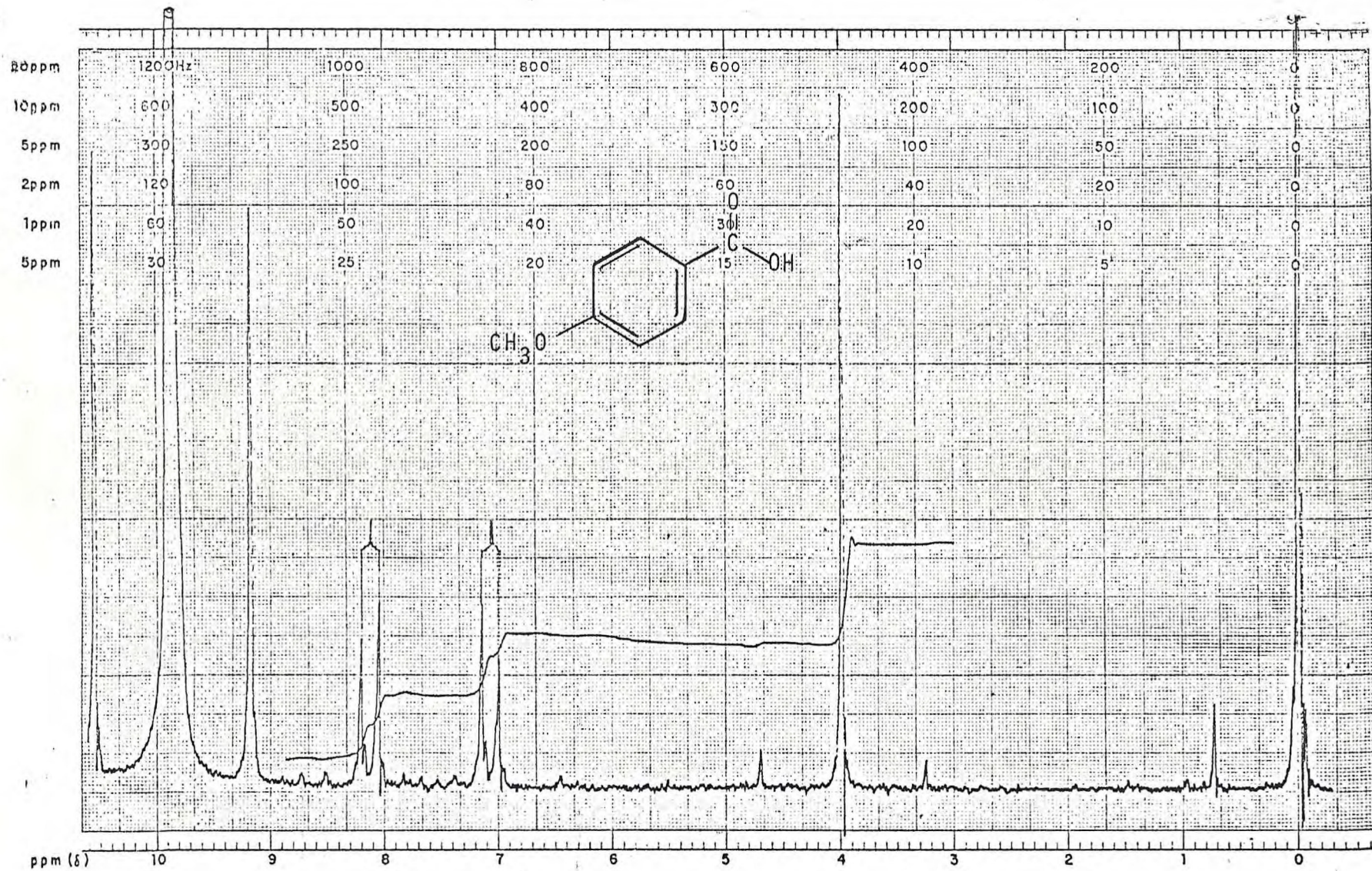


Figura 37 - Espectro de I.V. de Pp-11 (Fase:KBr)



EM-360 60 MHz NMR SPECTROMETER

Figura 38 - Espectro de RMN^1H de Pp-11 ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, 60MHz)

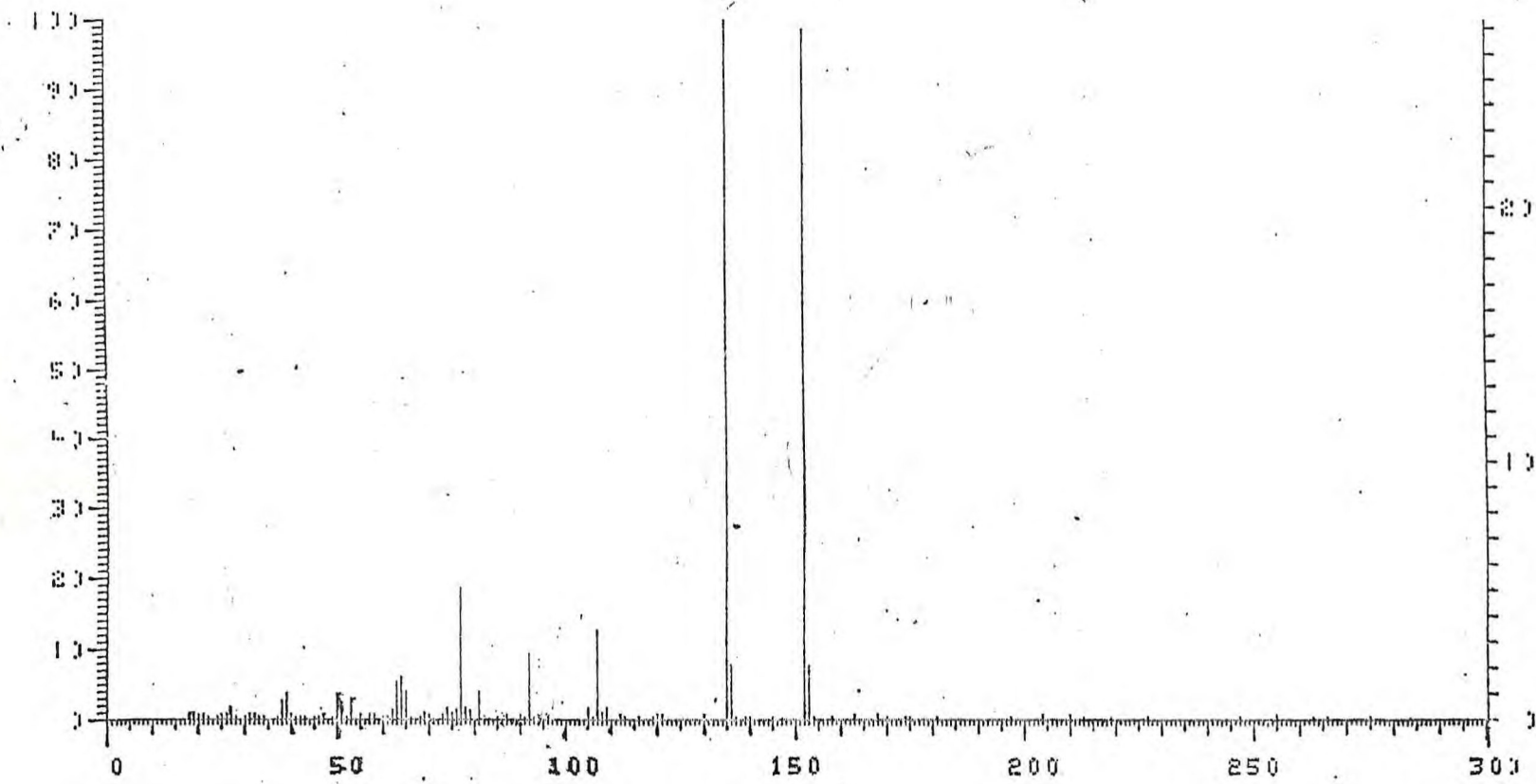
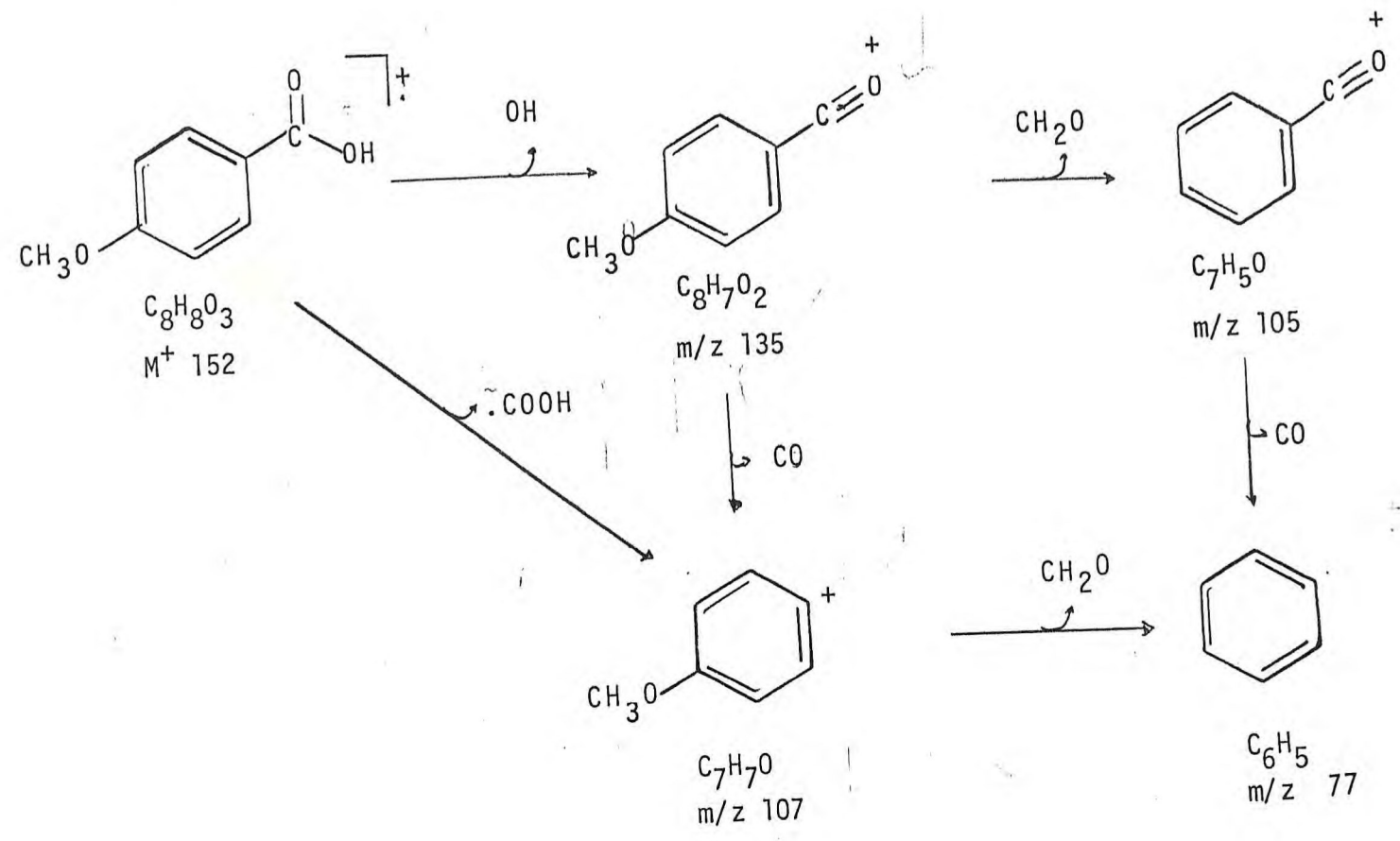


Figura 39 - Espectro de massa de Pp-11

Quadro 5 - Principais caminhos de fragmentação de pp-11 no espectrômetro de massa.



2.6. Pp-7 e Pp-6

O comportamento destas substâncias em cromatografia de camada delgada (uma mancha roxa quando revelada em sulfato cérico a 2% em H_2SO_4) sugeriu que suas estruturas são do tipo triterpenóide.

Os espectros no infravermelho de Pp-7 e Pp-6 (Figuras 40 e 41) indicaram tratar-se de substâncias alifáticas contendo hidroxila e dupla ligação carbono-carbono do tipo $RRC=CH_2$ (Tabela 19).

Tabela 19 - Dados dos espectros no I.V. de Pp-6 e PP-7

Substâncias	Frequência em cm^{-1}		
	Estiramento νOH	Estiramento $\nu C=C$	Deformação $\nu C=CH_2$ alifático
Pp-7	3.370	1.640	880
Pp-6	3.500	1.650	880

2.6.1. Pp-7

O espectro de RMN^1H (Figura 42) de Pp-7, mostrou dois sinais duplos ($J \sim 4Hz$) em 4,71 δ e 4,58 δ , característico de protons de dupla vinila terminal. Apresentou, também, sinais simples em 1,04, 0,96, 0,94, 0,83, 0,78, e 0,76 δ , relativos aos protons de seis metilas quaternárias. Mais um sinal simples em 1,68 δ foi atribuído a uma metila vinílica.

O espectro de massa (Figura 44) apresentou pico do íon molecular em 426 dalton.

Com base nos dados discutidos e comparação da rotação específica $[\alpha]_D^{25} = + 25,6$ (C=1 em CHCl_3) com aquele da literatura⁽⁴⁴⁾ ($[\alpha]_D^{29} = + 270$) tornou-se possível propor para Pp-7 a estrutura do lupeol (34a). Seu ponto de fusão 211-214°C é compatível com o registrado na literatura. O ponto de fusão misto com amostra autêntica não mostra depressão nem alargamento da faixa de fusão, o que confirma a proposta estrutural. Os espectros de RMN¹H revelam-se compatíveis com substâncias idênticas (Figuras 42 e 42a).

2.6.2. Pp-6

O espectro no infravermelho de Pp-6-OAc (Figura 41a), mostra ausência de hidroxila e apresenta fortes absorções na região de 1740 e 1240 cm^{-1} características de carbonila de éster.

O espectro de RMN¹H a 100MHz de Pp-6 acetilado (Figura 43) apresenta algumas características idênticas àquelas de Pp-7. Neste caso, estão os sinais dos dois hidrogênios da dupla terminal localizados a 4,60 δ e 4,72 δ (J=4Hz) e um grupo metila vinílico a 1,69 δ . Os sinais dos grupos metila representam apenas cinco: 0,85 δ (s, 2Me); 0,86 δ (s, 1Me), 0,97 δ (s, 1Me) e 1,04 δ (s, Me). O sinal em campo mais alto (0,76 δ), geralmente atribuído ao grupo 28- CH_3 , está ausente no espectro de Pp-6OAc. Esta ausência é justificada pela ocorrência de dois sinais duplos a 4,29 δ e 3,87 δ (d, J=12Hz) característicos de um sistema AB, coerente com um grupo $\text{CH}_2\text{-OAc}$, vizinho a um centro quiral, que não sustenta hidrogênio.

Os espectros de massa (Figuras 45 e 45a) de Pp-6 e seu produto acetilado apresentam pico molecular em 442 e 526 dalton, respectivamente. Isto indica a adição de dois grupos acetato em relação ao produto original.

As análises dos espectros no infravermelho, RMN^1H e massa de Pp-6 e Pp-6 acetilado, permitem propor para Pp-6 a estrutura do álcool betulínico (34b) (ponto de sublimação 210-220°C e ponto de fusão 249-251°C) e do diacetato do álcool betulínico (34c) para Pp-6 (ponto de fusão 194-198°C). Estes valores coincidem com os referidos na literatura⁽⁴⁴⁾ para as respectivas substâncias.

A comparação dos dados espectrais⁽⁴⁵⁾ de RMN^1H (Tabela 20) de Pp-6-acetilado e sua rotação específica $[\alpha]_D^{25} = +219$ (C=1; CHCl_3) mostram-se coincidentes com aqueles da literatura⁽⁴⁴⁾ ($[\alpha]_D^{25} = +22$).

2.6.3. Principais caminhos de fragmentação dos triterpenos

Os caminhos de fragmentação, bastante relatado na literatura,⁽⁴⁶⁾ permitem justificar alguns fragmentos no espectro de massa de Pp-7, Pp-6 (Quadro 6).

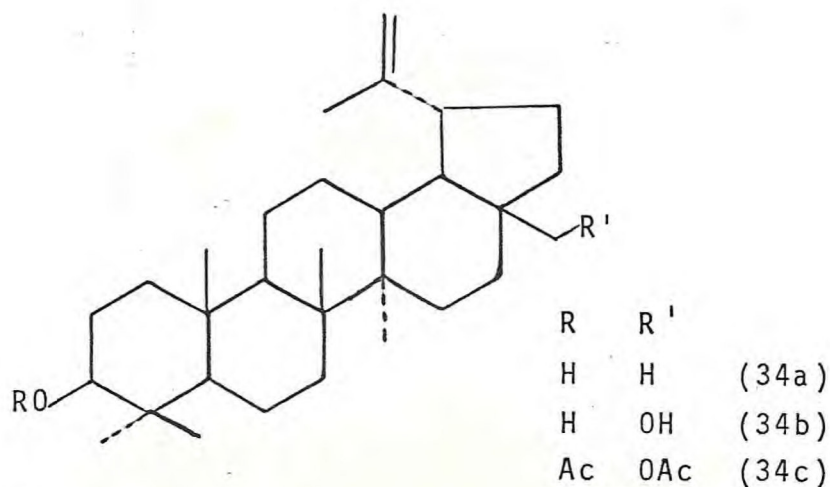


Tabela 20 - Espectro de RMN¹H de Pp-6-OAc.

Nº do carbono- no	Substâncias	
	Lit.45 (δ)	Pp-6-OAc (δ)
30	4,58	4,60
	4,68	4,72
29	1,70	1,69
28	3,85	3,87
	4,25	4,29
23,25	0,86	0,85
24	0,86	0,86
27	0,98	0,97
3 α	4,50	4,50
26	1,04	1,04

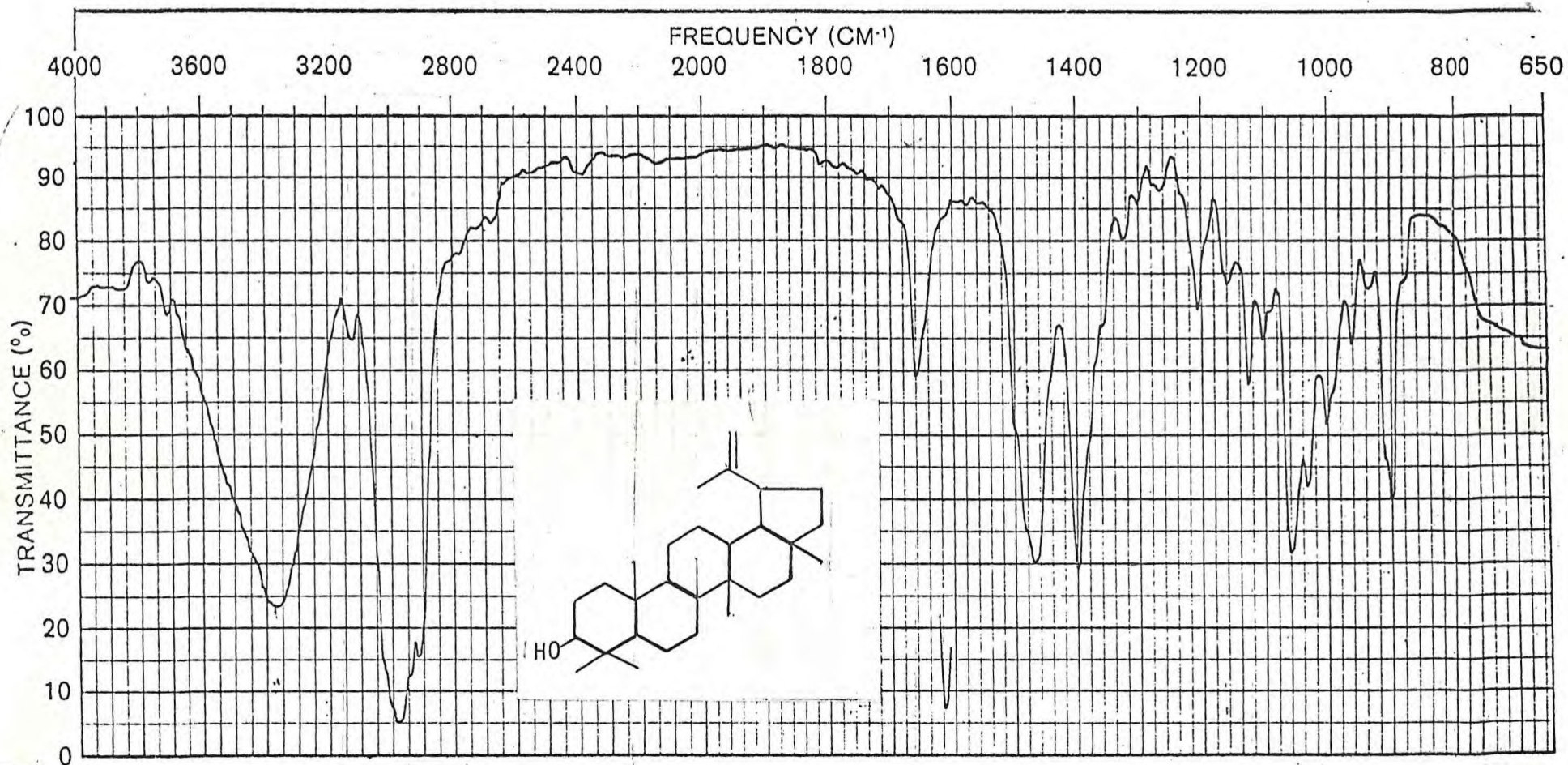


Figura 40 - Espectro no I.V. de Pp-7 (Fase: KBr)

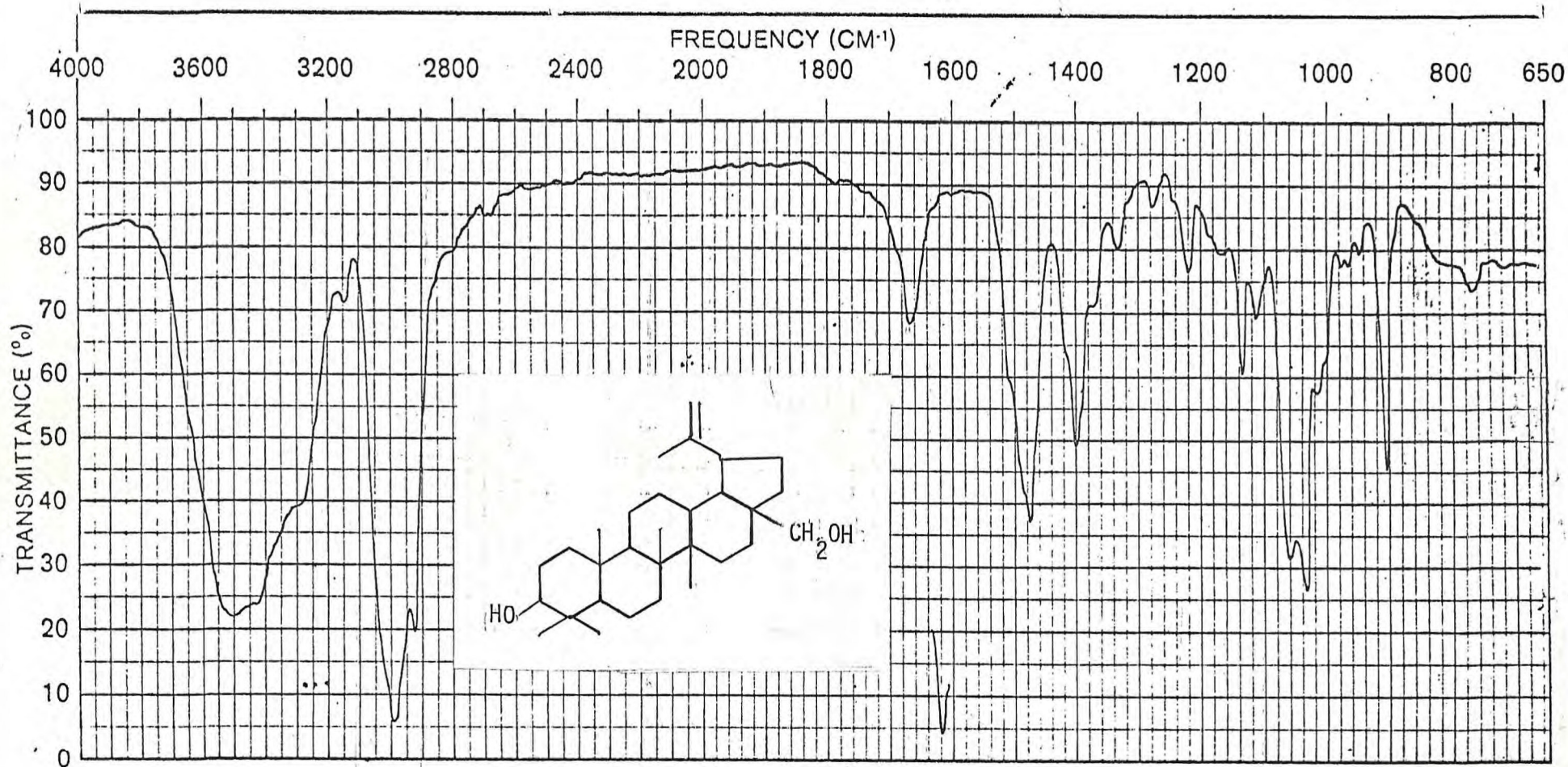


Figura 41 - Espectro no I.V. de Pp-6 (Fase: KBr)

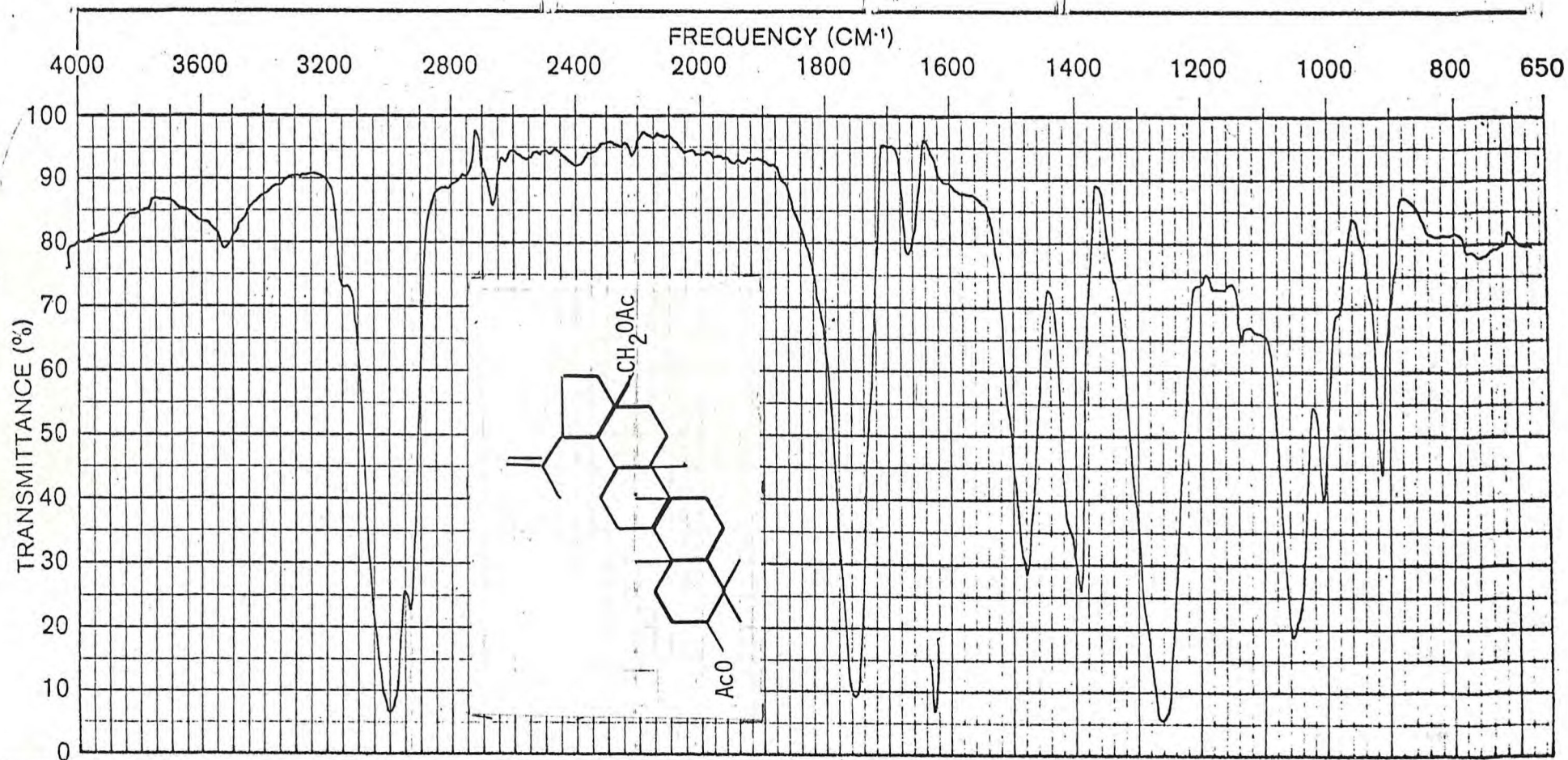
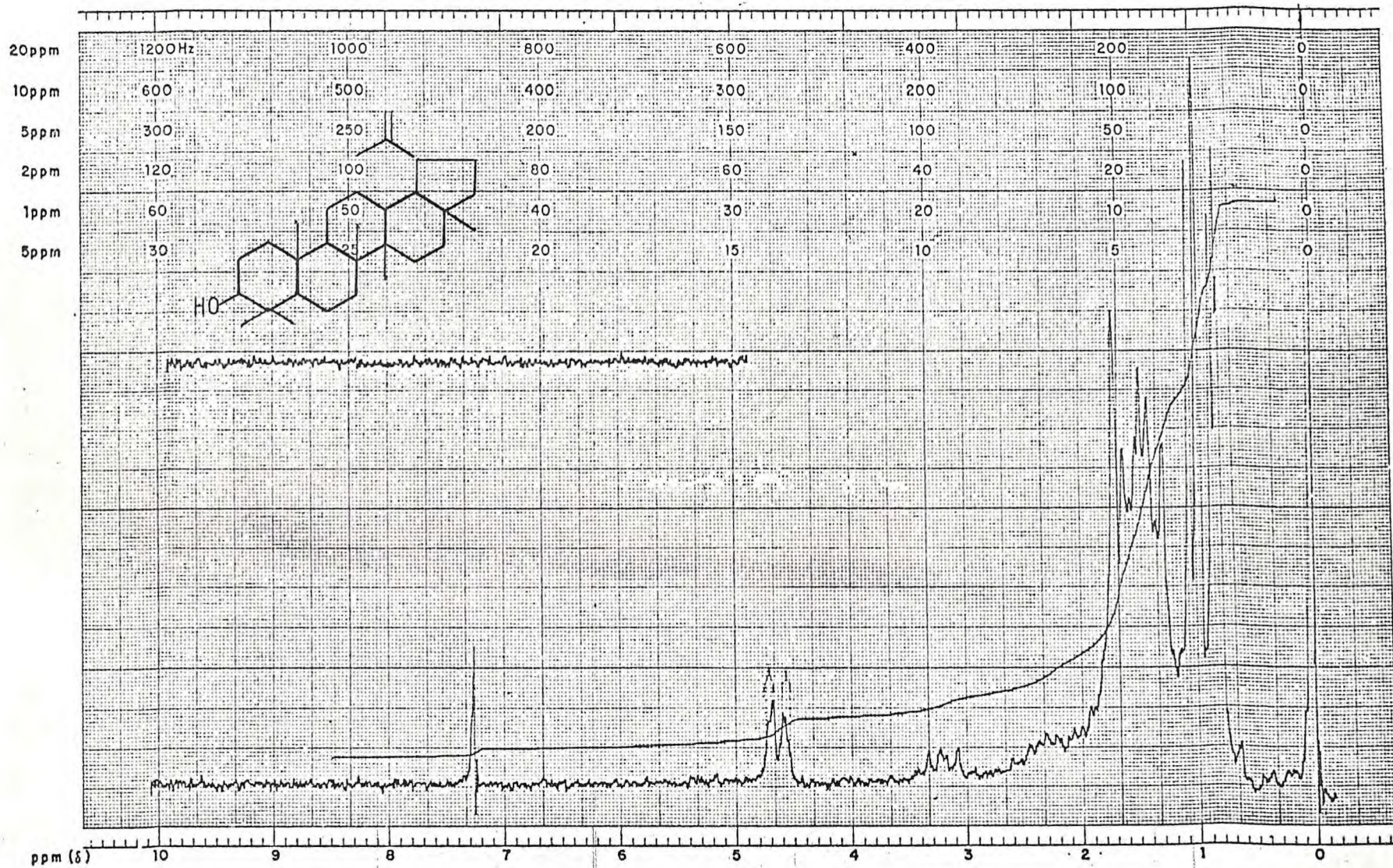


Figura 41a - Espectro no I.V. de Pp-6-OAc (Fase KBr)



Figura 42 - Espectro de RMN¹H de Pp-7 (CDCl₃, 100Mhz)



EM-360 60 MHz NMR SPECTROMETER

Figura 42a - Espectro de RMN¹H do lupeol (CDCl₃, 60MHz)

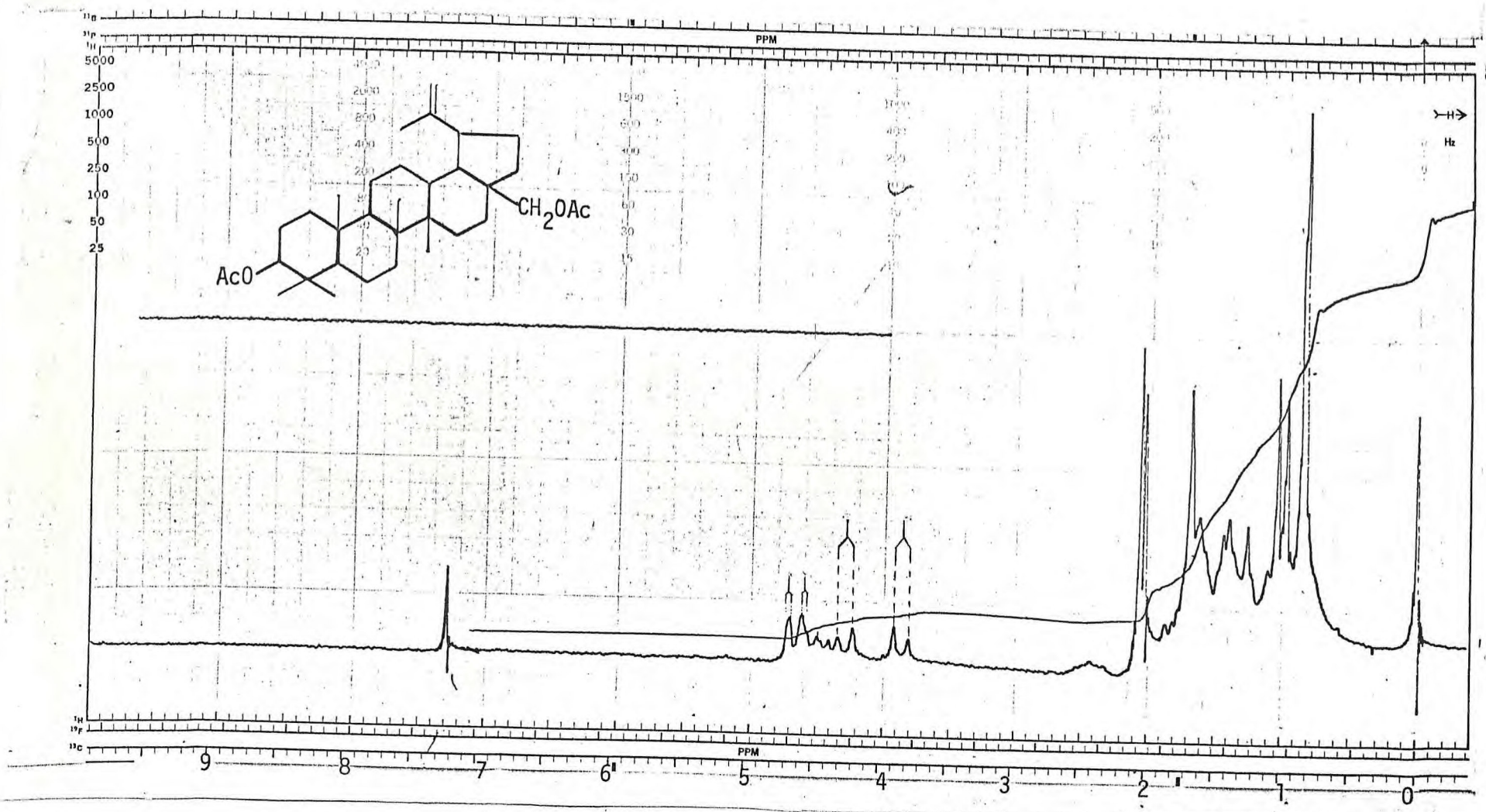


Figura 43 - Espectro de RMN¹H de Pp-6-OAc (CDCl_3 , 100MHz)

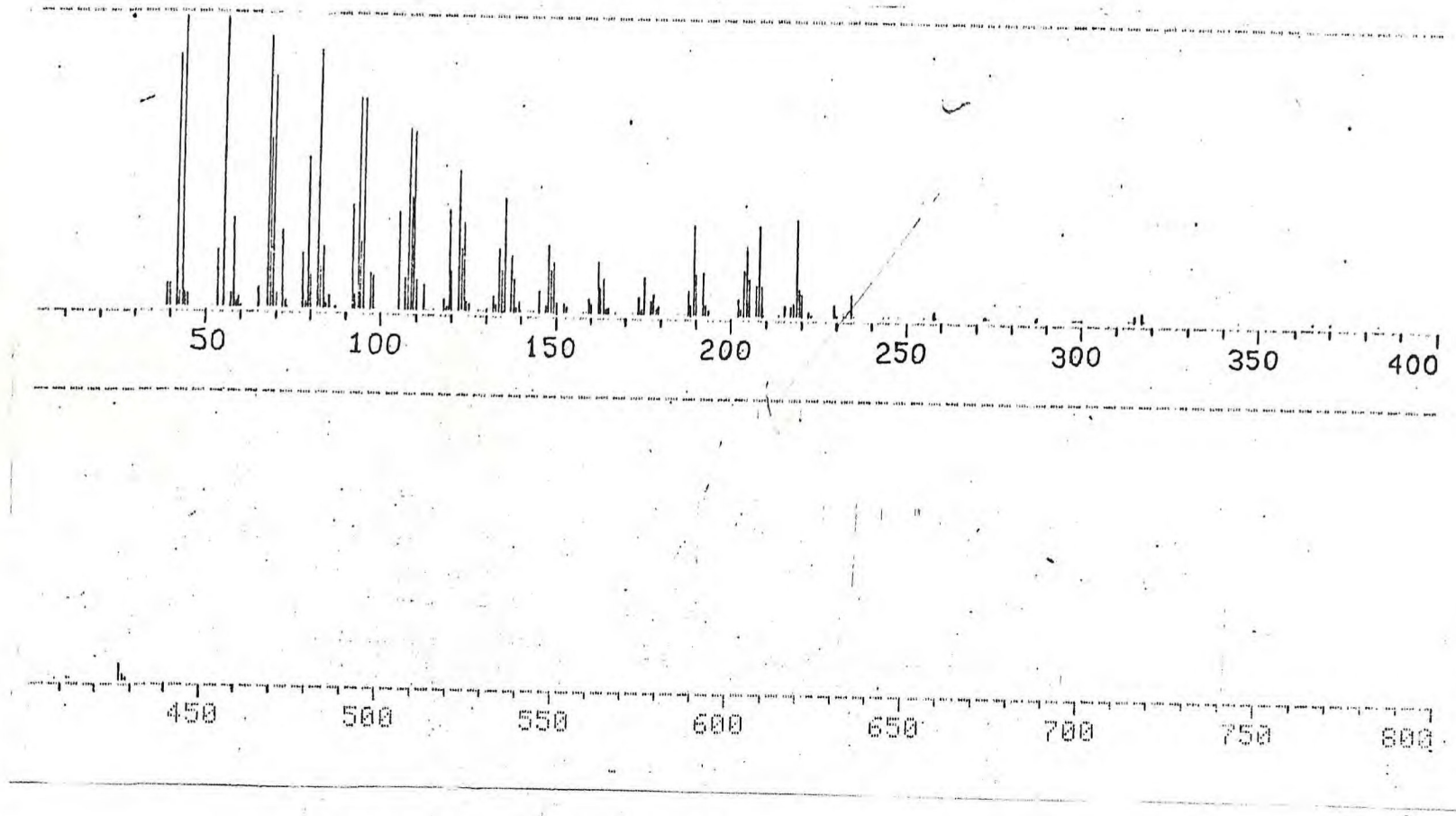


Figura 44 - Espectro de massa de Pp-7

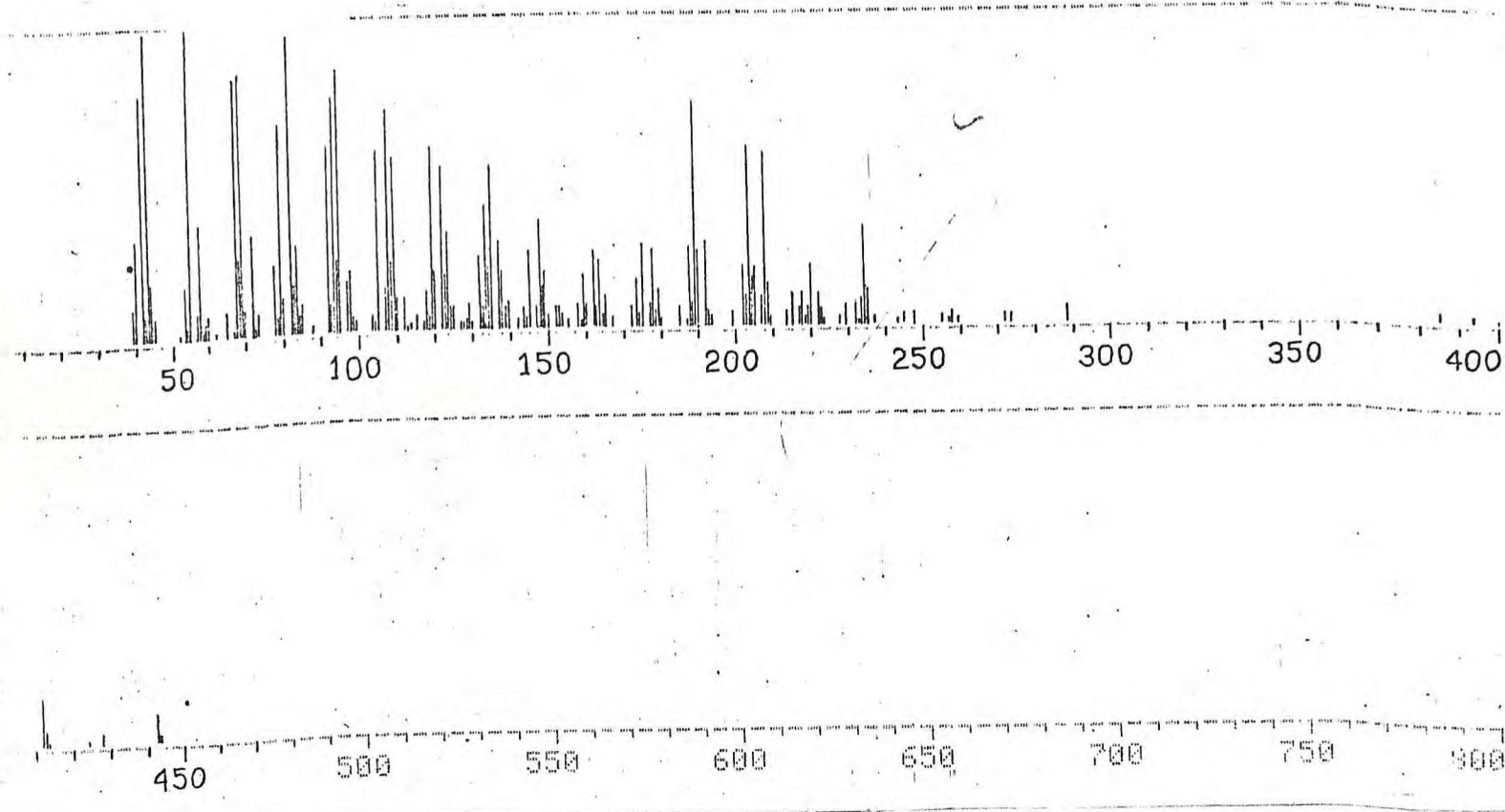


Figura 45 - Espectro de massa de Pp-6

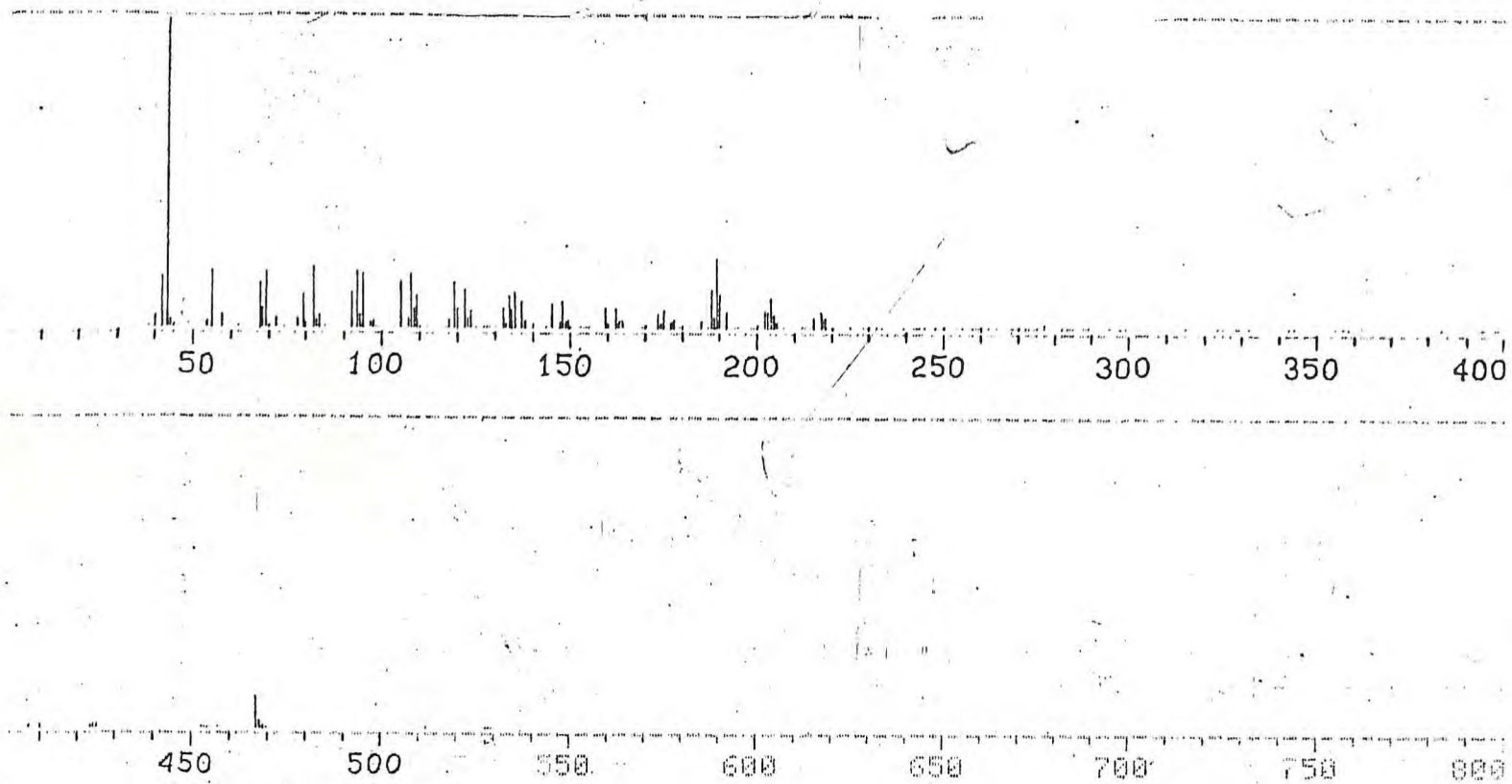
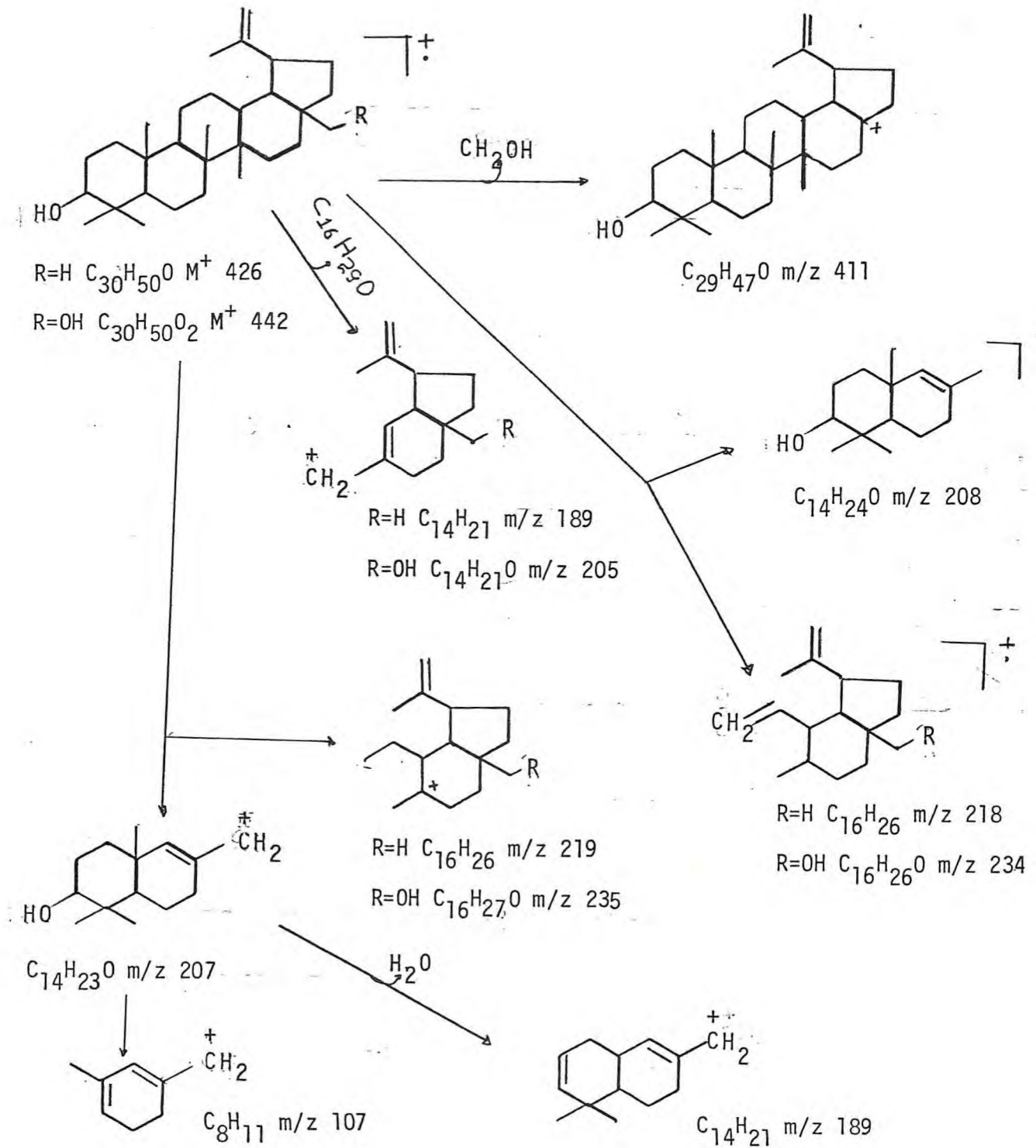


Figura 45a - Espectro de massa de Pp-6-0Ac.

Quadro 6 - Principais caminhos de fragmentação dos triterpenos no espectrômetro de massa.



3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAL E MÉTODOS

3.1.1. Teste de Gibbs

A realização do teste de Gibbs se fez necessário para verificação de substituinte em posição para a hidroxila fenólica. O teste foi realizado por processo de cromatografia em camada delgada e por espectroscopia na região do visível.

O teste realizado com Pp-3 pelo processo de cromatografia em camada delgada, utilizando o reagente de Gibbs⁽⁴⁷⁾ como revelador, mostrou ausência de mancha colorida indicativa da presença de substituinte em posição para uma hidroxila fenólica.

A comprovação do teste foi realizada pelo espectro no visível, em que se observa a ausência da absorção na faixa de 590 a 665nm, faixa esta, característica de teste positivo de Gibbs.

3.1.2. Preparação do reagente de Gibbs

O reagente utilizado no processo de cromatografia em camada delgada, preparado imediatamente antes do uso, dissolveu-se 50mg de 2,6-diclorobenzoquinona clorimida em 10ml de piridina e em seguida adicionou-se 10ml de solução tampão de borato pH 9.2.

Para a análise espectroscópica na região do visível, dissolveu-se o composto (aproximadamente 1,0mg) em 1ml de piridina (solução 1) e preparou-se outra solução com 25mg de 2,6-

diclorobenzoquinona clorimida em 10ml de piridina (solução 2), juntou-se 5ml da solução 1 e ao restante da solução a 20ml com a solução tampão de borato (pH 9.2) e após 10 a 20 minutos realizou-se a leitura utilizando a solução 2 como referência.

3.1.3. Oxidação de Pp-8-OAc e Pp-10-OAc com FeCl_3

O composto (100mg) e 1,0g de FeCl_3 foram dissolvidos em 10ml de água. A mistura foi refluxada por 6 horas.⁽³²⁾ Ajustou-se a pH 8,0 com solução aquosa de NH_4OH a 50% sendo o precipitado removido por filtração a vácuo. O filtrado foi passado em resina troca iônica nº 4 e 2, concentrado a um pequeno volume e analisado pelo processo de cromatografia em papel.

3.1.4. Cromatografia de papel

A cromatografia de partição em papel, processo ascendente das porções aquosas dos oxidados de Pp-8-OAc e Pp-10-OAc em comparação com os padrões de açúcares D-(-)-glicose; L-(+) - ramnose e L-(+)-arabinose, mostrou apenas uma mancha de coloração amarelada e R_f correspondente ao padrão de glicose. Como sistema, de desenvolvimento do cromatograma usou-se a mistura de n-butanol-ácido acético:água (60:15:25 V/V) em câmara cromatográfica previamente saturado por 12 horas com o mesmo sistema de solvente. Como reagente de revelação⁽⁴⁸⁾ usou-se uma solução de 1,0g de p-anizidina, 1,66g de ácido ftálico em 100ml de n-butanol saturado com a água, deixando-se o papel em estufa.

3.1.5. Espectrometria

A maioria dos espectros e das constantes físicas foram obtidos em aparelhos existentes no Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, exceto os espectros de RMN¹³C e os de massa de Pp-3; Pp-3-OAc; Pp-8-OAc; Pp-10-OAc e Pp-12-OAc.

Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho foram tirados em aparelho Perkin-Elmer-720, utilizando pastilhas de KBr de 7mm de diâmetro.

Ressonância Magnética Nuclear Protônica

Os espectros de RMN¹H foram registrados em espectrômetro de 60MHz e 100MHz da Varian, modelos EM-360 e XL-100 respectivamente. Os deslocamentos químicos foram registrados em δ e as constantes de acoplamento em Hertz (Hz).

Ressonância Magnética Nuclear Carbono-13

Os espectros de RMN¹³C de Pp-8-OAc e Pp-10-OAc foram obtidos por cortezia do N.P.P.N., Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, em aparelho que trabalha a 25,2MHz (XL-100).

Massa

Os espectros de massa foram registrados em cromatôgrafo gás-líquido-espectrômetro de massa, com dispositivo para amostra sólida marca GC/ME FINNIGAN modelo 3.300F/9.500 aco-

plado a um computador modelo 6.100,

Os espectros de massa das amostras Pp-3; Pp-3-OAc, Pp-8-OAc; Pp-10-OAc e Pp-12-OAc foram obtidos com a valiosa colaboração do N.P.P.N. da Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ.

Ultravioleta

Os espectros no ultravioleta e visível foram registrados em aparelho da Varian-UV/VIS, modelo 634-S.

3.1.6. Propriedades Físicas

Ponto de fusão

Os pontos de fusão foram determinados em aparelho digital da METTLER, modelo PF-5.

Rotação Ótica

As rotações específicas foram registradas em polarímetro automático AUTOPOL, modelo III.

3.2. Isolamento dos constituintes fixos do cerne e do alburno de *Pterodon polygalaeiflorus* Benth.

Os extratos acetônicos do cerne e do alburno do tronco de *Pterodon polygalaeiflorus* foram submetidos aos processos usuais de cromatografia, permitindo o isolamento de doze substâncias, que foram identificadas através de análise dos seus espectros de RMN¹H e ¹³C, ultravioleta, infravermelho e de massa.

3.3. Obtenção dos extratos

As três partes formadoras do tronco, casca, alburno e cerne foram, separadamente trituradas e secadas ao ar e, em seguida, submetidas a extração com acetona em aparelho tipo soxhlet. As soluções resultantes foram concentradas em sistema de destilação simples, fornecendo os extratos acetônicos cujos rendimentos foram de 5,7%, 4,5% e 4,3%, respectivamente.

3.4. Elaboração do extrato acetônico do cerne (Esquema 3)

O extrato acetônico obtido do cerne (189g) foi fracionado pelo processo de filtração em sílica gel (0,05-0,20mm, Merck) na proporção de uma parte do extrato para aproximadamente quatro partes de sílica gel. Eluiu-se a mistura extrato-sílica gel, inicialmente com hexano:clorofórmio 1:1 e em seguida sucessivamente com clorofórmio puro; clorofórmio:acetona 1:1; acetona pura e finalmente com metanol. Os eluatos obtidos com a mistura hexano:clorofórmio 1:1 e com metanol fo

ram perdidos acidentalmente.

3.4.1. Elaboração do eluato clorofórmio

Do eluato clorofórmico, após destilação do solvente, obteve-se 43g de um precipitado amorfo, amarelado, de ponto de fusão 127-190°C. Cromatografia em coluna empacotada com sílica gel, utilizando misturas de eluentes de polaridades crescentes (Esquema 3) forneceu quatro grupos de frações denominadas Fc-1, Fc-2, Fc-3 e Fc-4. Estas, submetidas novamente ao processo de cromatografia em coluna, conduziram ao isolamento de quatro substâncias, consideradas puras pelo processo de cromatografia em camada delgada, que receberam as siglas Pp-1 (ponto de fusão 240-241°C), Pp-2 (p.f. 170-172°C), Pp-4 (p. f. 188-189°C) e Pp-5 (p.f. 236,7-237,7°C).

3.4.2. Elaboração do eluato clorofórmio:acetona 1:1

Após a destilação do solvente do eluato clorofórmio : acetona, obteve-se 20g de material sólido amarelado. Este, submetido ao processo de cromatografia em coluna empacotada com sílica gel, utilizando misturas de clorofórmio e acetato de etila em proporção de acetato de etila de 5:10 e 25 (Esquema 3) forneceu a várias frações que foram reunidas em três grupos denominados respectivamente Fca-1, Fca-2 e Fca-3. Recromatografadas em coluna de sílica gel estas frações permitiram o isolamento de quantidades adicionais de Pp-1, Pp-4 e Pp-5 e mais três substâncias que foram denominadas Pp-9 (p.f. 169-172°C), Pp-3 (p.f. 279-281°C) e Pp-12-0Ac (p.f.204-205°C). Esta última foi isolada de material (150mg) previamente aceti

lado, com mistura de anidrido acético:piridina 4:1 à temperatura ambiente e elaborada conforme técnica usual.

3.4.3. Elaboração do eluato acetônico

O eluato acetônico, após destilação do solvente, forneceu 70g. de material pastoso e muito escuro. Cromatografia em camada delgada mostrou tratar-se de mistura complexa muito polar que dificilmente poderia ser purificada por cromatografia em coluna de sílica gel. Este material foi redissolvido em acetona e adicionado areia lavada. Após a evaporação do solvente, extraiu-se a mistura em aparelho extrator de soxhlet, sucessivamente com éter sulfúrico:acetona 1:1, acetona e metanol. Os resíduos obtidos foram designados respectivamente de Fa-1 (12g), Fa-2(31g.), Fa-3(10g)}(Esquema 3). Os resíduos denominados Fa-1 e Fa-2 foram submetidos a acetilação com mistura de anidrido acético:piridina 4:1, durante 72 horas a frio. Os produtos acetilados foram elaborados conforme técnica usual. Cromatografia em coluna empacotada com sílica gel permitiu o isolamento de duas substâncias que receberam as siglas Pp-8-OAc (ponto de fusão 82-87°C) e Pp-10-OAc (p.f. 211-215°C) e ambas se mostraram ainda impuras em cromatografia de camada fina.

3.5. Elaboração do extrato acetônico do alburno (Esquema 4).

O extrato acetônico do alburno (200g) foi fracionado por processos usuais de cromatografia filtrante em sílica gel (0,05-0,20mm, Merck). Foram obtidos eluatos com clorofórmio, clorofórmio:acetona 1:1, acetona e, finalmente, metanol.

3.5.1. Elaboração do eluato clorofórmio

Parte do eluato obtido com clorofórmio (10g) foi submetida à cromatografia em coluna empacotada com sílica gel. Os eluentes utilizados foram misturas de solventes de polaridade crescente, permitindo o isolamento de Pp-1 e três outras substâncias (Esquema 4) que foram denominadas Pp-6 (ponto de fusão 249-251°C), Pp-7 (p.f. 211-214°C) e, finalmente, Pp-11 (p.f. 182-184°C).

Os eluatos não citados foram separados para estudo em outra oportunidade.

3.6. Obtenção de derivados

3.6.1. Acetilação de Pp-3

Parte da fração Pp-3 (100mg) foi submetida à acetilação com mistura de anidrido acético:piridina 4:1. A elaboração da mistura reacional foi feita após 24 horas, precipitando-se o material acetilado com gelo picado. O precipitado foi separado por filtração à vácuo, lavado com água e em seguida com HCl 0,1N. O produto acetilado apresentou ponto de fusão 116-118°C e foi designado pela sigla Pp-3-OAc.

3.6.2. Metilação de Pp-3

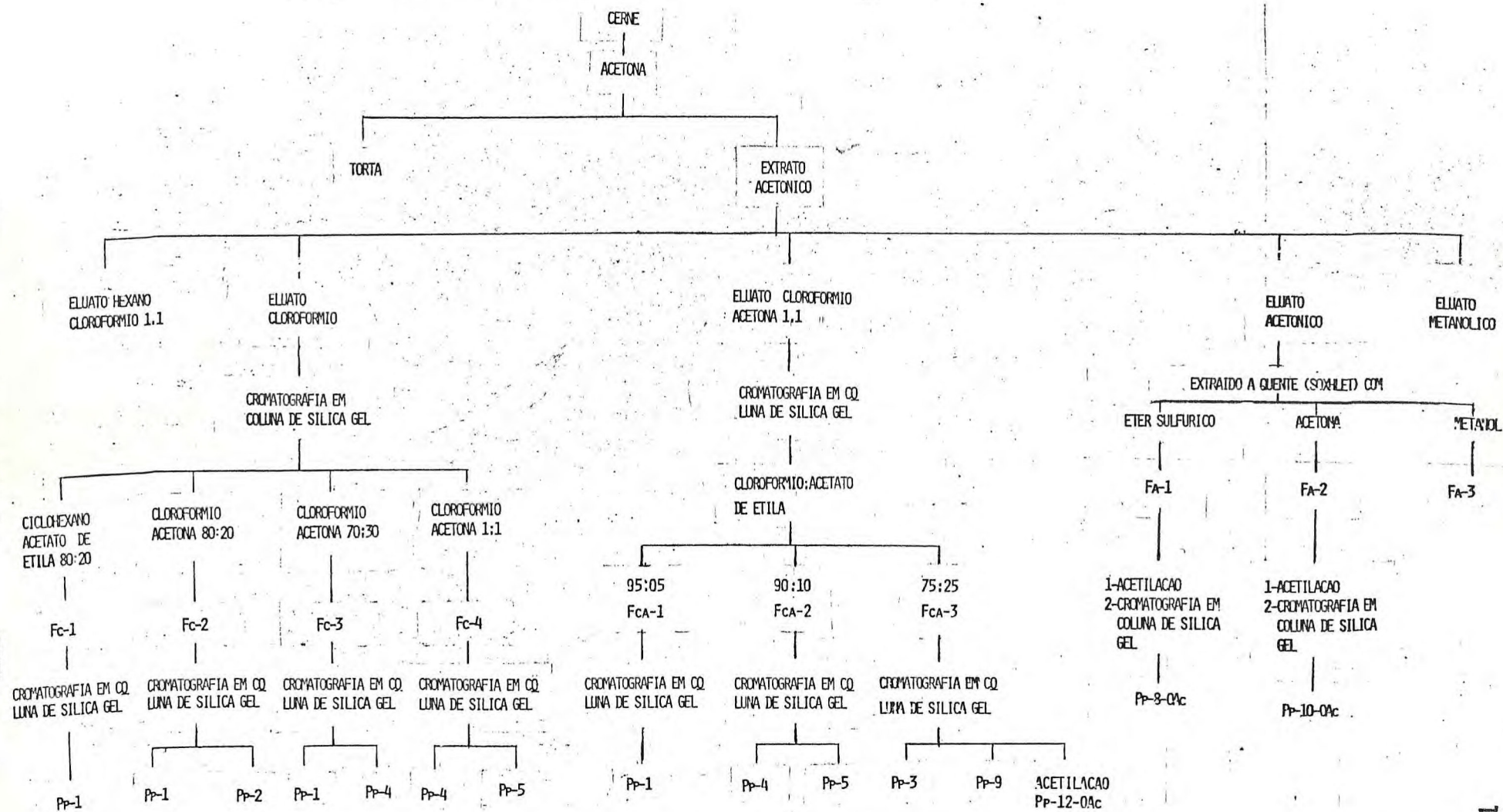
Dissolveu-se 100mg de Pp-3 em 40ml de acetona anidra. Adicionou-se 5g de carbonato de potássio recém calcinado e 3ml de sulfato dimetila. A mistura reacional permaneceu sob refluxo por 24 horas e, logo em seguida, separou-se o sal

inorgânico. Destilou-se a acetona até resíduo seco e o resíduo foi então lavado com uma solução aquosa de hidróxido de amônia a 50% e filtrado à vácuo. O produto de sua recristalização em metanol apresentou ponto de fusão 187,5-189°C recebendo a sigla de Pp-3-Me.

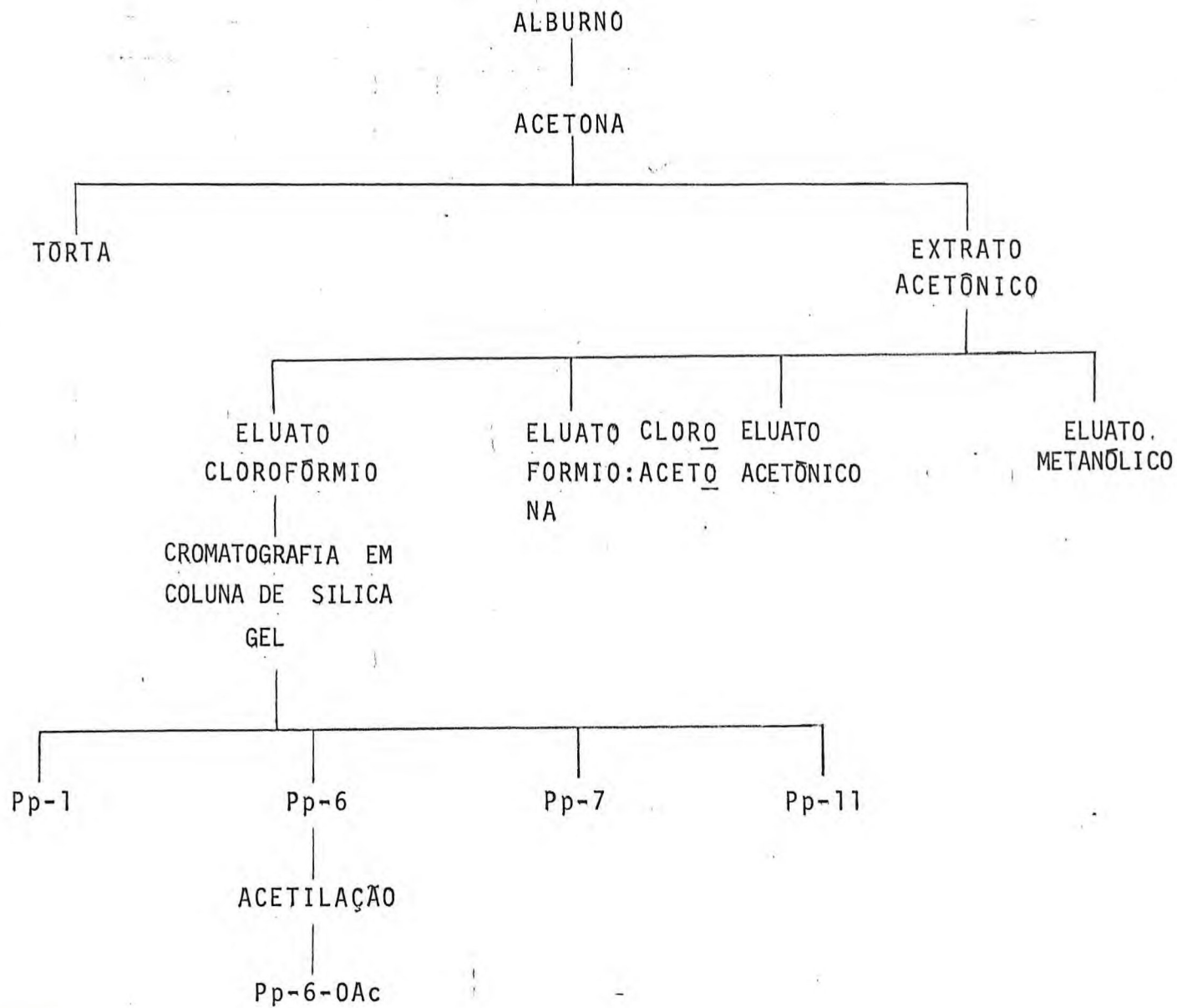
3.6.3. Acetilação de Pp-6

Parte de Pp-6 (100mg) foi submetida à acetilação à temperatura ambiente, em presença da mistura de anidrido acético:piridina 4:1 durante 24 horas. Seguiu-se elaboração da mistura de maneira idêntica aquela mencionada no item 3.5.1., obtendo-se 80mg de Pp-6, p.f. 217-220°C.

Esquema 3 - Fracionamento do extrato acetônico do cerne de *Pterodon polygalaeiflorus* Benth.



Esquema 4 - Fracionamento do extrato acetônico do alburno de *Pterodon polygalaeiflorus* Benth.



4. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DAS SUBSTÂNCIAS ISOLADAS DE *Pterodon polygalaeiflorus* BENTH. E SEUS DERIVADOS.

4.1. Pp-1

(6,7-dimetoxi-3',4'-metileodioxiiisoflavona)

Cristais brancos

P.f. 240-241°C (Metanol)

I.V. $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr cm}^{-1}}$

2920, 1640, 1620, 1605, 1500, 1430, 1280, 1250, 1225, 1195, 1165, 1100, 930, 870, 850, 830, 800, 745.

U.V. $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm)

266, 297, 319

RMN¹H (δ , CDCl₃, 60MHz)

7,94 (s, H-2), 7,60 (s, H-5), 7,04 (dd, J=10,0 e 2,0, H-5' e 6'), 6,90 (d, J=2,0, H-2'), 6,88 (s, H-8), 5,97 (s, O₂CH₂), 4,00 (s, OCH₃).

RMN¹H (δ , CF₃CO₂H, 60MHz)

8,74 (s, H-2), 7,80 (s, H-5), 7,47 (s, H-8), 7,04 (s, H-2'), 5' e 6'), 6,10 (s, O₂CH₂), 4,22 (s, -OCH₃), 4,17 (s, OCH₃).

MASSA

M⁺ 326 (100%) dalton

m/z (%) 325 (22,9), 181 (3,1), 180 (16,5), 265 (6,3), 148 (14,6), 146 (8,4), 145 (4,2), 137 (4,2), 134 (12,5).

4.2. Pp-2

(2',3',4',6,7-pentametoxiisoflavona)

Cristais brancos

P.f. 170-172°C (Metanol)

I.V. $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$ 3020, 3040, 2990, 2890, 1650, 1610, 1590, 1510, 1480, 1440,
1420, 1390, 1310, 1280, 1240, 1210, 1190, 1110, 1090, 1030,
1010, 960, 900, 860, 830, 760.U.V. $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}} \text{(nm)}$

250, 316

RMN¹H (δ , CDCl₃, 100MHz)7,94 (s, H-2), 7,66 (s, H-5), 7,08 (d, J=8,0, H-6'), 6,92 (s,
H-8), 6,76 (d, J=8,0, H-5'), 4,00 (s, -OCH₃), 3,94 (s,
-OCH₃), 3,84 (s, -OCH₃).

MASSA

M⁺ 372 (100%) daltonm/z (%) 371 (6,1), 357 (9,5), 342 (27,3), 341 (87,1), 329
(8,1), 326 (10,7), 325 (20,1), 311 (7,0), 299 (8,7), 297
(10,9), 243 (11,9), 192 (18,1), 191 (25,4), 182 (14,1),
181 (95,8), 180 (6,7), 177 (8,5), 170 (28,7), 165 (9,8),
157 (10,4), 149 (22,4), 137 (10,6), 134 (15,4), 121 (18,3),
119 (11,1), 109 (7,3), 77 (8,5), 63 (21,3), 53 (12,7).

4.3. - Pp-9

(2',4',5',6,7-pentametoxiisoflavona)

Cristais brancos

P.f. 169-172°C (Metanol)

I.V. $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$

2980, 2930, 2830, 1635, 1600, 1500, 1470, 1450, 1430,
 1395, 1355, 1330, 1275, 1205, 1160, 1140, 1090, 1040, 1020,
 990, 880, 865, 825, 815, 790, 775, 735, 655.

U.V. $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}} \text{ (nm)}$

218, 256, 305

RMN¹H (δ , CDCl₃, 100MHz)

8,05 (s, H-2), 7,67 (s, H-5), 7,02 (s, H-8), 6,83 (s, H-6'),
 6,68 (s, H-3'), 4,00 (s, OCH₃), 3,95 (s, OCH₃), 3,88 (s, OCH₃)
 3,80 (s, OCH₃).

MASSA

M⁺ 372 (100%) dalton

m/z (%) 358 (4,2), 357 (21,8), 343 (6,3), 342 (11,5), 341
 (54,2), 329 (12,5), 326 (11,5), 325 (8,4), 313 (6,3), 299
 (6,3), 279 (20,8), 192 (7,3), 191 (10,4), 181 (18,7), 180
 (4,2), 111 (27,1), 167 (15,6), 150 (18,7), 149 (89,6), 113
 (21,8), 62 (43,7), 69 (35,4), 57 (64,6), 55 (2,5), 43 (37,5)

4.4. Pp-3

(3',6,7-trimetoxi-4'-hidroxiisoflavona)

Cristais brancos

P.f. 279-281°C

I.V. $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$ 3240, 3020, 2970, 1620, 1590, 1510, 1470, 1435, 1370, 1270,
1220, 1170, 1130, 1075, 1030, 1000, 940, 860, 830, 740.U.V. $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}} \text{cm}^{-1}$

217, 265, 320

 $\lambda_{\max}^{\text{MeOH} + \text{NaOH}} (\text{nm})$

217, 300

 $\lambda_{\max}^{\text{MeOH} + \text{NaOH} + \text{HCl}} (\text{nm})$

217, 265, 320

 $\lambda_{\max}^{\text{MeOH} + \text{AcONa}} (\text{nm})$

217, 265, 320

 $\lambda_{\max}^{\text{MeOH} + \text{AlCl}_3} (\text{nm})$

217, 265, 320

RMN¹H (δ , CF₃CO₂H, 60MHz)8,80 (s, H-2), 7,84 (s, H-5), 7,50 (s, H-8), 7,14 (s, H-2',
5' e 6'), 4,27 (s, OCH₃), 4,20 (s, OCH₃), 4,04 (s, OCH₃).

MASSA

M⁺ 328 (100%) dalton

m/z (%) 326 (4,2), 313 (6,3), 299 (4,2), 285 (5,2), 281 (3,1), 257 (3,1), 181 (8,4), 180 (7,3), 165 (3,1), 148 (18,7), 137(4,2), 134 (11,5), 133(4,2), 112 (2,5), 109 (2,1), 105 (5,2).

4.5 - Pp-3-Me

(3',4',6,7-tetrametoxiisoflavona)

Cristais brancos

P.f. 187,5-189°C (Metanol)

I.V. $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$

3000, 2900, 1625, 1600, 1510, 1490, 1380, 1330, 1270, 1250, 1235, 1220, 1180, 1150, 1140, 1070, 1030, 1010, 850, 830, 750.

RMN¹H (δ , CDCl₃, 100MHz)

7,88 (s, H-2), 7,65 (s, H-5), 7,26 (d, J=2,0Hz, H-2'), 7,08 (dd, J=8,0 e 2,0Hz, H-6'), 6,92 (d, J=8,0Hz, H-5'), 6,99 (s, H-8), 4,00 (s, OCH₃), 3,90 (s, OCH₃), 3,92 (s, OCH₃).

MASSA

M⁺ 342 (100%) dalton

m/z (%) 341 (10,9), 328 (5), 327 (23,2), 299 (9,3), 256 (12,5), 181 (5,9), 180 (4,7), 171 (11,8), 165 (6,5), 163 (4,0), 162 (4,7), 155 (12,6), 118(18), 109 (4,7), 91(16,3), 77 (6,8), 76 (8,2), 65 (11,9), 53 (8,4).

4.6 - Pp-3-0-Ac

(3',6,7-trimetoxi-4'-0-acetoxiisoflavona)

Cristais brancos

P.f. 116-118°C (Metanol)

I.V. $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$ 3070, 3020, 2960, 2850, 1760, 1625, 1600, 1510, 1480, 1435,
1415, 1365, 1290, 1235, 1210, 1165, 1120, 1055, 1025, 1010,
910, 850, 840, 790.RMN¹H (δ , CDCl₃, 100MHz)8,02 (s, H-2), 7,67 (s, H-5), 7,42 (d, J=2,0, H-2'), 7,12
(s, H-5' e 6'), 6,92 (s, H-8), 4,00 (s, OCH₃), 3,90 (s,
OCH₃), 2,34 (s, O₂C-CH₃)

MASSA

M⁺ 370 (3,1%) daltonm/z (%) 328 (100), 327 (19,8), 313 (4,2), 229 (10,4), 181
(3,1), 180 (4,1), 165 (2,5), 111 (5,2), 109 (7,3), 87 (8,4),
85 (17,7), 76 (29,2), 69 (18,7), 57 (35,4), 55 (15,6), 43
(33,4), 41 (10,4), 18 (11,5)

4.7 - Pp-4

(3',4',6,7-tetrametoxiisoflavona)

Cristais brancos

P.f. 188-189°C (Metanol)

I.V. $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$

3000, 2910, 1620, 1600, 1500, 1480, 1450, 1430, 1380,
1260, 1200, 1180, 1165, 1115, 1080, 1030, 1010, 850,
820, 740.

U.V. $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}} \text{(nm)}$

218, 262, 318

RMN¹H (δ , CDCl₃, 100MHz)

7,98 (s, H-2), 7,65 (s, H-5), 7,26 (d, J=2,0Hz, H-2'),
7,08 (dd, j=8,0 e 2,0Hz, H-6'), 6,93 (d, j=8,0Hz, H-5'), 6,88 (s,
H-8), 4,00 (s, OCH₃), 3,94 (s, OCH₃), 3,92 (s, OCH₃)

MASSA

M⁺ 342 (100%) dalton

m/z (%) 341 (11,1), 327 (23), 313 (3,0), 299 (10,9), 297
(5,5), 296 (11,1), 256 (14,9), 181 (8,8), 180 (6,5), 171
(15,9), 165 (8,3), 162 (6,6), 155 (17,2), 147 (7,4), 142
(12,6), 137 (10,2), 128 (7,5), 118 (23,1), 109 (6,0), 91
(21,7), 76 (10,6), 65 (15,8), 63 (10,1), 53 (11,9), 50
(10,7).

4.8 - Pp-5

(2',6,7-trimetoxi-4',5'-metilenodioxiiisoflavona)

Cristais brancos

P.f. 236,7-237,7°C (Clorofórmio e metanol)

I.V. $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$

3000, 2960, 2920, 1640, 1635, 1615, 1500, 1455, 1430,
1380, 1350, 1310, 1270, 1245, 1220, 1195, 1040, 1005,
970, 930, 895, 880, 870, 850, 830, 815, 780,
760, 750

U.V. $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}} \text{(nm)}$

235, 262, 312

RMN¹H (δ , CDCl₃, 60MHz)

7,90 (s, H-2), 7,64 (s, H-5), 6,90 (s, H-8), 6,84 (s,
H-6'), 6,64 (s, H-3'), 5,94 (s, O₂CH₂), 3,97 (s, OCH₃),
3,72 (s, OCH₃).

RMN¹H (δ , CF₃CO₂H, 60MHz)

8,80 (s, H-2), 7,84 (s, H-5), 7,48 (s, H-8), 6,87* (s,
H-3'), 6,85* (s, H-6'), 6,07 (s, O₂CH₂), 4,24 (s, OCH₃),
4,18 (s, OCH₃), 3,62 (s, OCH₃).

MASSA

M⁺ 356 (66,4%) dalton

m/z (%) 355 (3,1), 341 (5,2), 326 (23,7), 325 (100), 309
(12,2), 281 (9,3), 181 (51,2), 180 (6,5), 176 (22,8), 175
(23,3), 165 (12,7), 162 (32,5), 161 (19,7), 149 (6,3),
137 (13,2), 133 (9,1), 109 (7,1), 103 (10,4), 77 (11,1),
75 (16,2), 69 (18,1), 63 (11,9), 53 (36,2), 50 (11,7).

* Estes valores podem ser trocados.

4.9. Pp-12-OAc

(6-metoxi-7-acetoxi-3',4'-metilenodioxiisoflavona)

Cristais brancos

P.f. 204-205°C (Metanol)

I.V. $\nu_{\text{ax}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$ 1740, 1650, 1610, 1480, 1470, 1440, 1420, 1370, 1320,
1270, 1240, 1230, 1200, 1180, 1140, 1100, 1030, 1000,
930, 900, 870, 860, 805, 800, 760, 730, 650.U.V. $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}} \text{(nm)}$

255, 292, 319

RMN¹H (δ , CDCl₃, 60MHz)7,94 (s, H-2), 7,74 (s, H-5), 7,22 (s, H-8), 7,00 (d, J=8,0Hz,
H-5'), 6,88 (d, J=8,0 e H-2), 6,82 (d, d, J=8,0Hz e 2,0Hz,
H-6'), 6,00 (s, O₂CH₂), 3,95 (s, OCH₃), 2,40 (s, O₂C-CH₃).

MASSA

M⁺ 354 (41,7%) daltonm/z (%) 313 (17,7), 312 (100), 311 (19,8), 266 (6,4), 167
(1), 166 (10,4), 151 (3), 146 (17,7), 144 (7,3), 122 (4,2),
78 (4,2), 50 (52), 69 (8,4), 43 (29,2), 15 (5,2).

4.10 - Pp-10-OAc

(C- β -D-tetraacetoxiglicopiranosil-3-hidroxi-7,4'-diacetoxiflavana)

Cristais brancos

P.f. 211-215°C

I.V. $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$

3490, 1750, 1610, 1510, 1435, 1375, 1220, 1190, 1170 ,
1030, 920, 960.

RMN¹H (δ , CDCl₃, 100MHz)

7,29 (d, J=10Hz), 7,06 (d, J=10Hz), 5,72 (d, J=10Hz, H-1"),
5,10 a 5,43 (m, H-2", 3", 4" e H-3), 3,85 (m, H-5"), 4,85 (d, J=9Hz, H-2),
4,02 (d, d, J=12Hz e 2Hz, H-6"), 4,44 (d, d, J=12Hz e 4Hz ,
H-6") 3,08 (d, d, J=10,0Hz e 6,0Hz, H-4), 2,82 (d, J=20,0
Hz, H-4*), 2,42 (s, OC-CH₃, C-7), 2,29 (s, OC-CH₃, C-4'),
(s, OC-CH₃, C-3"), 2,06 (s, OC-CH₃, C-4"), 2,05 (s, OC-CH₃,
C-6"), 2,03 (s, OC-CH₃, C-3), 1,78 (s, OC-CH₃, C-2").

RMN¹³C (δ , CDCl₃)

76,60 (C-2), 67,93 (C-3), 37,86 (C-4), 121,40 (C-4a), 130,6
(C-5), 121,04 (C-6), 153,41 (C-7), 152,02 (C-8a), 133,95 (C-1')
130,44 (C-2'), 121,40 (C-3'), 149,44 (C-4'), 121,40 (C-5') ,
130,44 (C-6'), 76,66 (C-1"), 69,69 (C-2"), 72,50 (C-3"), 67,93
(C-4"), 72,86 (C-5"), 61,66 (C-6"), 20,24 (-CH₃), 20,51 (CH₃) ,
21,04 (-CH₃), 21,45 (-CH₃), 167,8 (C=O), 168,49 (C=O), 169,01
(C=O), 169,25 (C=O), 170,02 (C=O), 170,16 (C=O).

$[\alpha]_D^{25} = 46,65$ (C=1 em CHCl₃)

MASSA

m/z (%) 483 (22,9), 427 (18,7), 385 (13,5), 365 (6,2),
343 (7,9), 330 (4,3), 325 (11,5), 178 (7,0), 165 (34,4),
106 (14,6), 43 (81,3), 18 (100).

4.11 - Pp-8-OAc

(7-C- β -D-tetraacetoxiglicopiranosil-4',6-diacetoxidihi-
droaurona)

Cristais amarelos

P.f. 82-87°C

I.V. $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1}

1750, 1640, 1620, 1500, 1430, 1370, 1230, 1100, 1030 ;
920, 750.

U.V. $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm)

262, 278, 329

RMN¹H (δ , CDCl₃, 60 MHz)

7,78 (d, J=9,0Hz, H-4), 7,25 (d, J=7,0Hz, H-3' e 5') ,
6,98 (d, J=7,0Hz, H-2' e 6'), 6,67 (d, J=9,0Hz, H-5) ,
5,97 (t, J=7,0Hz, H-2), 5,00 a 5,50(m, H-2'', 3'' e 4''), 3,8(m, H-5''),
5''), 4,10 a 4,30 (m, H-6''), 3,13 (d, J= 7,0Hz CH₂-ben-
zílico), 2,35 (s, OC-CH₃, C-6), 2,27 (s, OC-CH₃, C-4'),
2,07 (s, OC-CH₃, C-3''), 2,03 (s, OC-CH₃, C-4''), 2,02(s,

OC-CH₃, C-6"), 1,77 (s, OC-CH₃, C-2").

RMN¹³C (δ, CDCl₃)

37,10 (CH₂), 74,62 (C-2), 200,26 (C-3), 130,88 (C-4),
 117,21 (C-4a), 115,08 (C-5), 156,26 (C-6), 114,95 (C-7),
 162,98 (C-7a), 132,98 (C-1'), 130,13 (C-2'), 121,60 (C-3'),
 149,86 (C-4'), 121,60 (C-5'), 130,13 (C-6'), 170,18 (C=O),
 169,88 (C=O), 169,32 (C=O), 168,97 (C=O), 167,77 (C=O),
 76,42 (C-1"), 69,98 (C-2"), 70,23 (C-3"), 68,47 (C-4"),
 71,47 (C-5"), 62,09 (C-6"), 20,21 (-CH₃), 20,35 (-CH₃),
 20,49 (-CH₃), 20,92 (-CH₃), 21,03 (-CH₃)

MASSA

M⁺ 670 dalton

m/z (%) 570 (4,0), 511 (9,0), 456 (2,5), 272 (1), 256
 (>1), 165 (6,0), 149 (5,0), 107 (3,8), 43 (100).

4.12 - Pp-11

(ácido p-metoxibenzóico)

Cristais brancos

P.f. 182-184°C

I.V. $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$

3000, 1680, 1600, 1580, 1518, 1430, 1300, 1260, 1170,
 1030, 930, 850, 780.

RMN¹H (δ, CF₃CO₂H, 60MHz)

8,15 (d, J=9,0Hz, H-2 e 6), 7,08 (d, J=9,0Hz, H-3 e 5),

4,02 (s, OCH₃).

MASSA

M⁺ 152 (98%) dalton

m/z (%) 135 (100), 107 (13,4), 105 (2,5), 92 (9,3), 77 (19), 65 (4,1), 64 (6,2), 63 (5,3).

4.13 - Pp-7

(Lupeol)

Cristais brancos

P.f. 211-214°C (Metanol)

I.V. $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr, cm}^{-1}}$

3370, 3120, 2970, 2900, 1640, 1450, 1380, 1190, 1130 ,
1080, 1040, 1020, 980, 940, 880.

RMN¹H (δ , CDCl₃, 100MHz)

4,71 e 4,58 (d, J=4Hz protons vinílicos), 1,68 (s, O₂C-CH₃),
1,04 (s, CH₃), 0,96 (s, CH₃), 0,94 (s, CH₃), 0,83 (s, CH₃),
0,78 (s, CH₃), 0,76 (s, CH₃).

MASSA

M⁺ 426 (6,7%) dalton

m/z (%) 220 (8,1), 218 (33,3), 208 (11,6), 207 (31,6), 206 (11,5), 205 (13,4), 204 (24,1), 203 (16,1), 191 (15,3) ,
190 (14,3), 189 (31,3), 187 (9,9), 175 (13,8), 163 (12,9),

161 (18,7), 249 (17,2), 148 (15,9), 147 (23,2), 137(22,3),
 131 (19,7), 135 (39,2), 134 (15,1), 133 (22,0), 123 (31,9),
 122 (22,0), 121 (45,9), 120 (14,5), 119 (35,7), 111 (10,2),
 109 (61,8), 108 (39,7), 107 (62,4), 105 (34,4), 95(72,8),
 94 (24,7), 93 (72,5), 91 (36,2), 83 (22,0), 81 (.88,3) ,
 79 (51,7), 77 (19,0), 71 (27,4), 69 (79,0), 68 (57,7) ,
 67 (91,7), 57 (30,1), 55 (99,7), 53 (20,1), 43 (100), 41
 (86,4).

ROTAÇÃO ÓTICA

$$[\alpha]_D^{25} = + 25,6 \text{ (C=1 em CHCl}_3\text{)}$$

4.14 - Pp-6

(álcool betulínico)

Cristais brancos

P.f. 249-251°C (Metanol)

I.V. $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$

3500, 2980, 2900, 1650, 1460, 1380, 1210, 1260, 1200 ,
 1120, 1100, 1040, 1010, 880.

MASSA

M^+ 442 (10,9%) dalton

m/z (%) 412 (26,2), 235 (13,8), 234 (32,2), 233 (10,6),
 221 (10,6), 220 (20,3), 217 (10,6), 215 (11,3), 208 (14,5),
 207 (56,3), 206 (10,1), 205 (19,6), 204 (17,1), 203

(57,7), 202 (10,3), 201 (20,1), 191 (28,2), 190 (25,1),
 189 (72,3), 187 (25,8), 179 (13,0), 177 (25,0), 175(27,3),
 173 (16,4), 165 (12,5), 163 (21,1), 161 (25,0), 159(18,5),
 149 (29,4), 148 (14,3), 147 (35,1), 145 (25,6), 139(10,6),
 137 (17,3), 131 (29,2), 135 (53,5), 134 (21,8), 133(40,7),
 132 (23,9), 123 (31,6), 122 (29,0), 121(153,2), 120(20,7),
 119 (59,1), 117 (13,8), 111 (12,3), 110(10,9), 109 (55,7),
 108 (23,3), 107 (70,9), 106 (16,5), 105 (57,7), 97(20,0),
 96(17,8), 95 (84,1), 94 (24,7), 93 (75,3), 92 (10,9) ,
 91 (57,9), 85 (10,1), 83 (29,8), 81 (95,8), 79 (68,6), 77
 (23,0), 71 (33,5), 69 (84,3), 67 (83,0), 57 (37,5), 55
 (98,0), 43 (100), 41 (76,7), 40 (33,7).

4.15 - Pp-6-0Ac

(diacetato do álcool betulínico)

Cristais brancos

P.f. 194-198°C (Metanol)

I.V. $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$

2980, 2920, 1730, 1640, 1460, 1365, 1240, 1040, 980, 885.

RMN¹H (δ , CDCl₃, 100MHz)

4,72 e 4,60 (d, J=4,0Hz, protons vinílicos), 4,29 e 4,87
 (d, J=12,0Hz, CH₃-28), 2,06 e 2,03 (s, grupo acetoxi),
 1,69 (s, metila vinílico), 1,04 (s, 26-CH₃), 0,97 (s, 27-CH₃)
 0,86 (s, 24-CH₃), 0,85 (s, 23,25-CH₃).

MASSA

 M^+ 466 (10,7%) dalton

m/z (%) 276 (2,1), 203 (10,0), 191 (6,8), 790 (11,1), 189 (23,7), 187 (12,2), 161 (7,5), 136 (9,7), 135 (12,4), 134 (7,6), 133 (11,8), 131 (7,1), 121 (13,7), 119 (15,1), 109 (11,9), 107 (18,1), 105 (15,3), 95 (18,5), 93 (18,8), 91 (12,3), 81 (20,7), 79 (12,4), 69 (19,1), 67 (15,3), 55 (19,1), 43 (100), 41 (17,1).

ROTAÇÃO ÓTICA

$$[\alpha]_D^{25} = + 21^\circ \text{ (C=1 em CHCl}_3\text{)}$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MATOS, F.J.A., BEZERRA, P. *Informação Pessoal* (1977).
2. BRAGA, R. *Plantas do Nordeste, Especialmente do Ceará*, Fortaleza, 3a. edição (1970).
3. MATOS, F.J.A., BEZERRA, P. *Informação Pessoal* (1979).
4. FASCIO, M., MORS, W.B., GILBERT, B., MAHAJAN, J.R., MONTEIRO, M.B., FILHO, D.S., VICHNEWSKI, W. *Phytochemistry*, 15, 201-203 (1976).
5. CAMPBELL, W.C., CUCKLER, A.C. *Am. J. Trop. Med. Hyg.* 10, 712-715 (1961).
6. MORS, W.B., PELLEGRINO, J., SANTOS FILHO, M.F. *An. Acad. Brasil. Ciênc.*, 38 (supl.), 325-330 (1966).
7. MORS, W.B., SANTOS FILHO, M.F., MONTEIRO, H. J., GILBERT, B. *Science* 157, 950-951 (1967).
8. SANTOS FILHO, D., VICHNEWSKI, P.M.W.B., GILBERT, B. *An. Acad. Brasil. Ciênc* 44, 45-49 (1972).
9. SILVA, M.H.A.F., RODRIGUES, A.S., MATOS, F.J.A. *Cien. e Cult.*, 31 (supl.): 397 (1979).
10. LEONARD JURD, *The Chemistry of Flavonoid Compounds*, Editado por T.A. GEISSMAN, pág. 47, Pergamon Press, London, (1962).
11. MARKHAM, K.R. & MABRY, T. J. *The Flavonoid*, Editado por T.B. Harbone, T.J. MABRY, H. MABRY, Part-1, pág. 46, Academic Press, Inc. 1975.
12. WONG, E. *The Flavonoids*, Editado por T. B. Harbone, T. J. Mabry, H. Mabry, Part-2, pág. 746, Academic Press, Inc. 1975.

13. CRUMBLE & LOWN., *J. Chem. Soc.*, 775-781 (1962).
14. SHOOLERY, G. & JOHSON., *Proc. Chem. Soc.*, 306 (1958).
15. MABRY, T.J. & MARKHAN, K.R., *The Flavonoids*, Editado por J.B. Harbone, T.J. Mabry, H. Mabry, Part-1, pág. 81, Academic Press, Inc. 1975.
16. OLLIS, W.D., RHODES, C.A. & SUTHERLAND, I.O., *Tetrahedron*, 23; 4741-4760 (1967).
17. OLLIS, W.D., ORMAND, K.L., REDMAN, B.T., ROBERTS, R.J. & SUTHERLAND, I.O., *J. Chem. Soc. (C)*, 125-128 (1970).
18. BRAZ FILHO, R., GOTTLIEB, O.R., *Phytochemistry* 10, 2835-2836 (1971).
19. CAMPBELL, R.V. M., HARPER, S. H. & KEMP, A.D., *J. Chem. Soc. (C)*, 1787-1795 (1969).
20. ABRAHAM, R.J. & BERNSTEIN, H.J., *Canadian J. of Chemistry* 39, 216-30 (1961).
21. RICHARDS, R.E. & SCHAEFER, T., *Mol. Phys.* 1, 331-342 (1958).
22. MASSICOT, J., MARTHE, J.P. & HEITZ, Mme. S. *Bul. Soc. Chim. Fr.*, 2712-2727 (1963).
23. BRAZ FILHO, R., GOTTLIEB, O.R. & ASSUNÇÃO, R.M. V., *An. Acad. Brasil. Ciênc.*, 42 (supl.), 111-113 (1970).
24. ANTANEYULU, A.S.R. & RAJAGOPALAN, S., *Proceedings Indian Academy of Sciences L (A)*, 219-222 (1960).
25. BRIGGS, L.H. & COLEBROOK, L.D., *Analytical Chemistry* 29, 904-911 (1957).
26. SILVERSTEIN, R.M., BASSIER, G.C. & MORRIL, T.C., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 3a. Edição, pág. 89, 1979.
27. FUKUI, K. & MATSUMOTO, T., *Bull. Chem. Soc. Japan.* 38, 612-616 (1965).

28. ITAGAKI, Y., KUROKAWA, T., SASAKI, S., CHANG, C.T., CHEN, F.C., *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 39, 538-43 (1966).
29. AUDIER, H., *Bulletin de la Societ  Chimique de France*, 9, 2892-2899 (1966).
30. ADINARAYANA, D. & RAJASEKHARA RAO, J., *Tetrahedron*, 28, 5377-5384 (1972).
31. HILLIS, W.E. & HORN, D.H.S. *Aust. J. Chem.* 18: 531-542 (1965).
32. MABRY, T.J., MARKHAN, K.R. & THOMAS, M. B., *The Systematic Identification of Flavonoids*, Berlin, 1970.
33. CLAR-LEWIS, J. W., *Aust. J. Chem.* 21, 2059-2075 (1968).
34. CLAR-LEWIS, J.W. , JACKMAN, L.M. & SPOTSWOOD, T.M., *Aust. J. Chem.*, 17, 632-648 (1964).
35. WENKERT, E. & GOTTLIER, H.E., *Phytochemistry* 16, 1811-1816 (1977).
36. VIGNON, M.R., VOTTERO, J.A., *Tetrahedron Letters* 28, 2445-2448 (1976).
37. MACHADO, M.I.L., *Informa o Pessoal*.
38. DOSKOTCH, R.W., MIKHAEL, A.A. & CHATTERJI, S. K., *Phytochemistry* 12, 1153-1155 (1973).
39. DOSKOTCH, R.W., CHATTERJI, S.K., *Science* 167, 380-382 (1970).
40. JURD, L. *The Chemistry of Flavonoid Compounds*, Editado por Geissman, Pergamon Press, New York, 1962.
41. SHARMA, A. & CHIBBER, S.S., *J. Heterocyclic Chem.* 18, 275 - 277 (1981).
42. PAUCHERT, J. & CAMPBELL, R., *The Aldrich Library of NMR Spectra*, vol. V a VII.

43. DJERASSI, C., *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds*, Stanford University, 1963.
44. BANERJI, N., MAJUMDER, P. & DUTTA, N. L., *Phytochemistry*, 14, 1447-1448 (1975).
45. WILSON, R.G. & WILLIAMS, D.H., *Tetrahedron*, 25; 155-162 (1969).
46. BUDZIKIEWICZ, H., WILSON, J.M. & DJERASSI, C., *Journal of the American Chemical Society*, 85, 3688-3699 (1963).
47. GIBBS, H. D., *The Journal of Biological Chemistry*, 72, 649-664 (1927).
48. XAVIER, H.S., *Saponinas Triterpenóides de Serjania aracarana*, Tese de Mestrado-UFRJ, 1975.