

ROSÁLIA MONTEIRO BEZERRA

ESTUDO QUIMICO DE LICARIA TENUICARPA KOSTERMANS

Dissertação apresentada ao Departamento de Química Orgânica e Inorgânica do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Mestre em Química Orgânica.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
FORTALEZA - CEARÁ  
1985

Aos meus pais, Erildo e Lelê,  
irmãos, e a Márcio, com toda  
a minha gratidão.

Ao meu filho Rafael.



O trabalho apresentado nesta dissertação foi realizado sob a orientação do Prof. Dr. Carlos Humberto Souza Andrade, e Co-orientação da Profa. Miriam Pinheiro de Sousa.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos Humberto Souza Andrade, pela maior parcela de colaboração à realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à FUNAM (UFRN), pelas bolsas concedidas.

Aos professores Francisco José de Abreu Matos, Miriam Pinheiro de Sousa, Selene Maia de Moraes, à amiga Liduina Maria Alves Macambira e funcionários do Curso de Pós-Graduação em Química Orgânica, que sempre procuraram colaborar.

Ao Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia, (INPA), pela obtenção do extrato.

À Prof<sup>a</sup>. Dra. Ruiess Van Fossen Bravo, pelas sugestões valiosas prestadas na elaboração desta dissertação.

À APEC (Associação Potiguar de Educação e Cultura), pelos laços de amizade criados.

## Í N D I C E

LISTA DE ABREVIATURAS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE TABELAS	x
ÍNDICE DE ESQUEMAS	xii
INTRODUÇÃO	01
<u>Parte I:</u>	
A planta e seus constituintes	03
<u>Parte II:</u>	
Considerações estruturais e identificação das substâncias isoladas	07
a) Lt - 1	07
b) Lt - 2	16
c) Lt - 3	25
d) Lt - 4	34
e) Lt - 5	47
f) Lt - 6	67
g) Lt - 7	76
h) Lt - 8	85
<u>Parte III.</u>	
Biossíntese	93

Parte IV:

Parte Experimental:	100
a) Notas: Materiais e Métodos	100
b) Isolamento dos constituintes de <u>Licaria tenuicarpa</u>	102
c) Dados físicos e espectroscópicos dos constituintes e derivados de <u>Licaria tenuicarpa</u>	110

Parte V:

- RESUMO	118
- ABSTRACT	120
- BIBLIOGRAFIA	122

LISTA DE ABREVIATURAS

bs . . . . .	banda simples
bd . . . . .	banda dupla
bm . . . . .	banda múltipla
s . . . . .	singleto
d . . . . .	dubleto
dd . . . . .	duplo dubleto
dq . . . . .	duplo quarteto
qt . . . . .	quadruplo triplete

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Fig. 1 - Espectro no IV de Lt - 1, filme
- Fig. 2 - Espectro de massa de Lt - 1
- Fig. 3 - Espectro de RMN<sup>1</sup>H de Lt - 1 (100 MHz) em CDCl<sub>3</sub>
- Fig. 4 - Espectro no IV de Lt - 2, filme
- Fig. 5 - Espectro de massa de Lt - 2
- Fig. 6 - Espectro de RMN<sup>1</sup>H de Lt - 2 (100 MHz) em CDCl<sub>3</sub>
- Fig. 7 - Espectro de RMN<sup>1</sup>H do derivado hidrogenado de  
Lt - 1 (60 MHz) em CDCl<sub>3</sub>
- Fig. 8 - Espectro de massa de Lt - 3
- Fig. 9 - Espectro no IV de Lt - 3, filme
- Fig. 10- Espectro de RMN<sup>1</sup>H de Lt - 3 (100 MHz) em CDCl<sub>3</sub>
- Fig. 11- Espectro de RMN<sup>13</sup>C de Lt - 4 em CDCl<sub>3</sub>
- Fig. 12- Espectro de RMN<sup>13</sup>C de Lt - 4 com acoplamento  
residual em CDCl<sub>3</sub>
- Fig. 13- Espectro de massa de Lt - 4
- Fig. 14- Espectro de RMN<sup>1</sup>H de Lt - 4 (100 MHz) em CDCl<sub>3</sub>
- Fig. 15- Espectro no IV de Lt - 4, filme
- Fig. 16- Espectro de massa de Lt - 5
- Fig. 17- Espectro de RMN<sup>1</sup>H de Lt - 5 (100 MHz) em CDCl<sub>3</sub>
- Fig. 18- Espectro no IV de Lt - 5, filme
- Fig. 19- Espectro no UV de Lt - 5, MeOH



- Fig. 20 - Espectro de RMN<sup>1</sup>H do derivado hidrogenado de Lt - 5 (60 MHz) em CDCl<sub>3</sub>
- Fig. 21 - Espectro de RMN<sup>1</sup>H de Lt - 5 (60 MHz) em CDCl<sub>3</sub> + D<sub>2</sub>O
- Fig. 22 - Espectro de RMN<sup>13</sup>C de Lt - 5 em CDCl<sub>3</sub>
- Fig. 23 - Espectro de RMN<sup>13</sup>C de Lt-5 com acoplamento residual em CDCl<sub>3</sub>
- Fig. 24 - Espectro no IV de Lt - 6, filme
- Fig. 25 - Espectro de RMN<sup>1</sup>H de Lt - 6 (100 MHz) em CDCl<sub>3</sub>
- Fig. 27 - Espectro de RMN<sup>1</sup>H de Lt - 6 (60 MHz) em CDCl<sub>3</sub> + D<sub>2</sub>O
- Fig. 26 - Espectro de massa de Lt - 6
- Fig. 28 - Espectro no IV de Lt - 7, filme
- Fig. 29 - Espectro de RMN<sup>1</sup>H de Lt - 7 (100 MHz) em CDCl<sub>3</sub>
- Fig. 30 - Espectro de massa de Lt - 7
- Fig. 31 - Espectro no IV de Lt - 8, filme
- Fig. 32 - Espectro de RMN<sup>1</sup>H de Lt - 8 (60 MHz) em CDCl<sub>3</sub>
- Fig. 33 - Espectro de massa de Lt - 8

## ÍNDICE DE TABELAS

- Tabela 1 - Dados de RMN<sup>1</sup>H - 100 MHz (CDCl<sub>3</sub>, δ) de Lt-1 comparados com aqueles da literatura (7)
- Tabela 2 - Dados de RMN<sup>1</sup>H - 100 MHz (CDCl<sub>3</sub>, δ) de Lt-2 comparados com aqueles da literatura (13)
- Tabela 3 - Dados de RMN<sup>1</sup>H - 100 MHz (CDCl<sub>3</sub>, δ) de Lt-3 comparados com aqueles da literatura (15,16)
- Tabela 4 - Dados de RMN<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ) de Lt - 4
- Tabela 5 - Dados de RMN<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ) de Lt - 4
- Tabela 6 - Dados de RMN<sup>1</sup>H - 100 MHz (CDCl<sub>3</sub>, δ) de Lt - 4 comparados com aqueles da literatura (20,21)
- Tabela 7 - Dados de RMN<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ) de Lt - 5
- Tabela 8 - Dados de RMN<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ) de Lt - 5.
- Tabela 9 - Dados de RMN<sup>1</sup>H - 100 MHz (CDCl<sub>3</sub>, δ) de Lt-5 comparados com aqueles da literatura (24)



Tabela 10 - Dados de RMN<sup>1</sup>H - 100 MHz (CDCl<sub>3</sub>, δ) de Lt - 6 comparados com aqueles da literatura (26, 27)

Tabela 11 - Dados de RMN<sup>1</sup>H - 100 MHz (CDCl<sub>3</sub>, δ) de Lt - 7 comparados com aqueles da literatura (20,21).

Tabela 12 - Dados de RMN<sup>1</sup>H - 60 MHz (CDCl<sub>3</sub>, δ) de Lt - 8 comparados com aqueles da literatura (13).

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

- Esquema 1 - Interpretação do espectro de massa de Lt - 1
- Esquema 2 - Interpretação do espectro de massa de Lt - 2
- Esquema 3 - Interpretação do espectro de massa de Lt - 3
- Esquema 4 - Interpretação do espectro de massa de Lt - 4
- Esquema 5 - Interpretação do espectro de massa de Lt - 5
- Esquema 6 - Interpretação do espectro de massa de Lt - 6
- Esquema 7 - Interpretação do espectro de massa de Lt - 7
- Esquema 8 - Interpretação do espectro de massa de Lt - 8
- Esquema 9 - Possíveis caminhos biossintéticos para Neolignanas a partir de propenil e alilfenóis

Esquema 10 - Biossíntese formulada para neolignanas  
Lt - 1, Lt - 2, Lt - 4, Lt - 7 e Lt - 8  
a partir de Burchelina (Lt - 3).

Esquema 11 - Biossíntese formulada para Lt - 5  
e Lt - 6.

Esquema 12 - Isolamento e purifica o dos constituintes  
de Licaria tenuicarpa

## I N T R O D U Ç Ã O

O presente trabalho faz parte de um programa de pesquisas sobre a composição química de plantas da flora brasileira.

O estudo químico de Licaria tenuicarpa Kostermans, que é o objetivo desta dissertação, visa, desta maneira, contribuir para o desenvolvimento dos estudos quimiotaxonômicos do gênero Licaria (Lauraceae), no qual se constatou a presença de compostos integrantes da classe das neolignanas (1). Os metabólitos assim denominados diferem das lignanas por não possuírem funções oxigenadas no carbono  $\gamma$  da cadeia lateral e sua origem biossintética parece ser bastante diversa daquela dos bis-arilpropanoides, os quais possuem oxigênio ligado em  $\gamma$ ; segundo Gottlieb (2), esses compostos são designados lignanas.

Neste trabalho descrevemos o isolamento e a determinação estrutural de oito substâncias isoladas de Licaria tenuicarpa. Esta espécie ocorre com certa frequência na Amazônia (Campina de Ponta Negra). Sua análise conduziu ao isolamento de seis neolignanas hidrobenzofurânicas e duas neolignanas biciclo [3, 2, 1] - octânicas, uma das quais é inédita. Esta mesma classe de compostos também ocorre nos gêneros Aniba (3), Ocotea (4), Nectandra (5) e Virola (6).

As identificações e determinações estruturais basearam-se nas interpretações de dados espectrométricos de infraverme-

lho (IV), ultra violeta (UV), ressonância magnética do hidrogênio (RMN<sup>1</sup>H) a 60 e a 100 MHz, ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN<sup>13</sup>C) e espectrometria de massa acoplada à cromatografia de gás-líquido (CGL/EM). Foram realizadas também reações de hidrogenação.

Nesta dissertação, os assuntos abordados foram sequenciados nos seguintes capítulos:

Capítulo 1: alguns aspectos breves sobre a planta e seus constituintes.

Capítulo 2: refere-se as determinações estruturais dos compostos isolados de acordo com a análise e interpretação de dados espectrométricos.

Capítulo 3: reúne considerações e rotas biossintéticas sobre neolignanás, de acordo com os mecanismos descritos na literatura.

Capítulo 4: é referente à parte experimental. Neste capítulo são descritos os processos de isolamento das substâncias e de seus derivados, bem como seus métodos de purificação. São apresentados também nesta parte, as constantes físicas e dados espectrométricos dos compostos isolados e seus derivados.

Capítulo 5: constituído do resumo, abstract e da bibliografia.



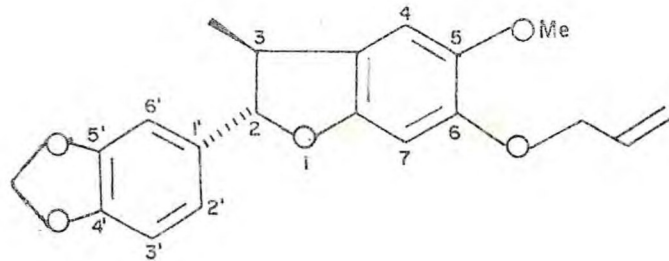
## 1. A PLANTA E SEUS CONSTITUINTES

Licaria tenuicarpa Kostermans é uma arvoreta ou arbusto alto de caule fino, que ocorre com certa frequência, especialmente na mata humo-arenosa, rala, na campina de Ponta Negra, perto de Manaus - Amazonas. Toda a planta apresenta forte odor de benjoim. A madeira não possui aplicação conhecida.

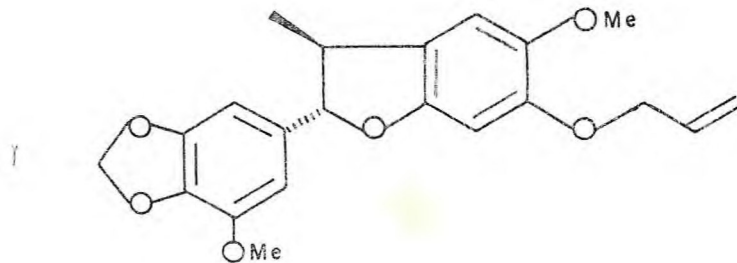
O extrato benzênico da madeira (cerne) foi preparado no Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA) e seu fracionamento resultou no isolamento de cinco neolignananas hidrobenzofurânicas e duas neolignananas biciclo - [ 3, 2, 1 ] - octânicas, uma das quais é inédita.

O processo de fracionamento utilizado para a obtenção destas substâncias encontra-se descrito na parte experimental.

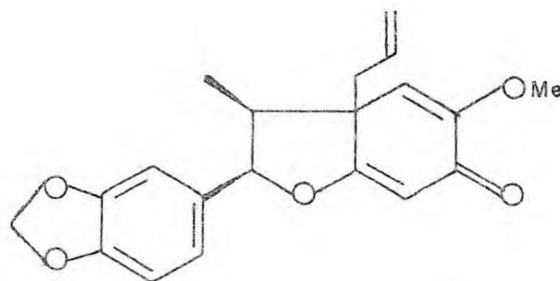
Lt-1: (2S, 3S) - 6 - 0 - alila - 5 - metoxi-3- metil-2 - piperonila - 2,3 - dihidrobenzofurano.



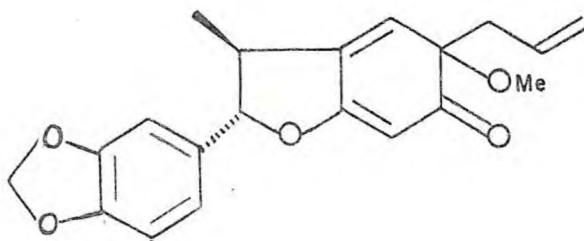
Lt-2: (2S, 3S) - 6 - 0 - alila - 5 metoxi - 2 - (3' - metoxi - 4', 5' - metilenodioxifenil) - 3 - metil - 2,3 - dihidro benzofurano.



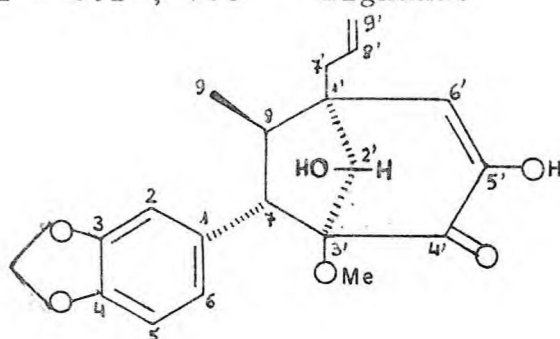
Lt-3: Burchielina: (2S, 3S) e (2R, 3S) - 4 - alila - 5 - metoxi - 3 - metil - 2 - piperonila - 2, 3, 4, 7 - tetrahidro - 6 - oxobenzofurano.



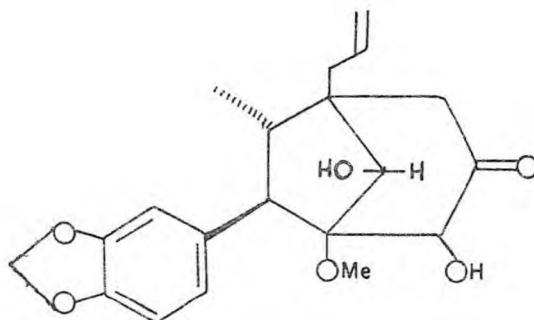
Lt-4: (2S, 3S, 5S) - 5 - alila - 5 - metoxi - 3 - metil - 2 - piperonila - 2,3,5,6 - tetrahidro - 6 - oxobenzofurano.



Lt-5: (7S, 8R, 1'S, 2'S, 3'R) -  $\Delta^{8'}$  - 5' - hidroxí - 4' - oxo - 3,4 - metilenodioxí - 8.1', 7.3' - lignana.



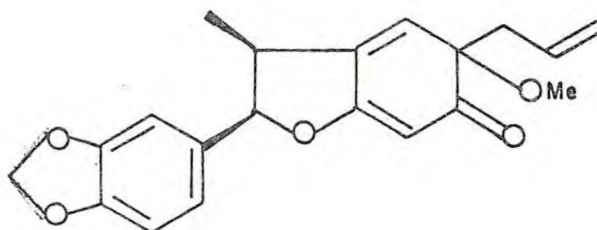
Lt-6: Canelina C: (7R, 8S, 1'S, 2'R, 3'S, 4'R) -  $\Delta^{8'}$  - 2.'4' - dihidroxí - 5' - oxo - metilenodioxí - 8.1', 7.3' - lig nana.



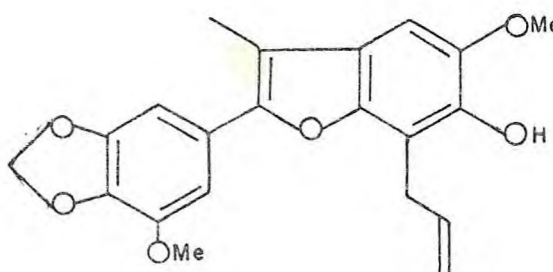
(\*) A numeração utilizada para Lt-5 e Lt-6 está baseada na origem biossintética. As demais substâncias, previamente registradas na literatura, foram denomina das da maneira ali encontrada.



Lt-7: (2S, 3S, 5S) e (2R, 3S, 5R) - 5 - alila - 5 - metoxi - 3 metil - 2 - piperonila - 2,3,5,6 - tetrahidro - 6 - oxo - benzofurano.



Lt-8: 7 - alila - 6 - hidroxil - 5 - metoxil - 2 - (3' - metoxil - 4', 5' - metilendioxifenil) - 3 - metilbenzofurano.



## 2. CONSIDERAÇÕES ESTRUTURAIS E IDENTIFICAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS

## ISOLADAS

Lt - 1

Para Lt-1 foi proposta a estrutura (2S, 3S) - 6 - O - alila - 5 - metoxi - 3 - metil - 2 - piperonila - 2,3 - di-hidro benzofurano, que mostrou tratar-se de substância já descrita na literatura (7), com base nos argumentos que se seguem:

O espectro de Lt - 1 na região do IV (Fig. 1) apresenta absorções características de substâncias aromáticas em 1610, 1480, 1440  $\text{cm}^{-1}$  e absorções entre 1210 e 1120  $\text{cm}^{-1}$  que podem ser atribuídas a estiramentos de ligações C-O e/ou C-O-C. A banda forte e 940  $\text{cm}^{-1}$  sugere a existência de dupla ligação terminal (8).

O espectro de massa (Fig. 2) indicou para esta substância um peso molecular de 340 daltons compatível com a fórmula molecular  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_5$ . A análise detalhada desse espectro mostra a presença de um pico relativamente intenso (30%) que poderia corresponder ao fragmento cuja estrutura é representada por (I). O caminho proposto para perda do grupo alila na corrente iônica, que justifica a formação desse fragmento, é encontrado no Esquema 1.

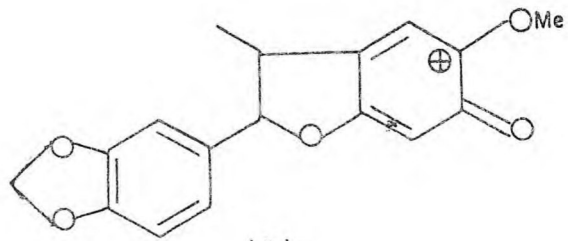
O pico m/z 162 daltons embora de fraca intensidade, corresponde a um fragmento cuja estrutura é representada por (II) que constitui a primeira unidade aromática  $\text{C}_6 - \text{C}_3$  da substância em estudo (9, 10). Este argumento é confirmado pelo espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$

a 100 MHz (Fig. 3). onde se observa a presença de um grupo  $\text{CH}_3$  ligado a um CH ( $1,32\delta$ , sinal duplo,  $J = 7,0$  Hz), um grupo metileno-dioxi ( $5,93\delta$ , sinal simples) e de três prótons aromáticos ( $6,98 - 6,80\delta$ , sinal múltiplo) (Tabela 1). Embora teoricamente fossem esperados três sinais para os prótons do anel aromático (H-2', H-3' e H-6') da primeira unidade  $\text{C}_6 - \text{C}_3$ , foi observado apenas um sinal múltiplo naquela região, como acontece frequentemente em espectros de substâncias do mesmo tipo estrutural (9, 10).

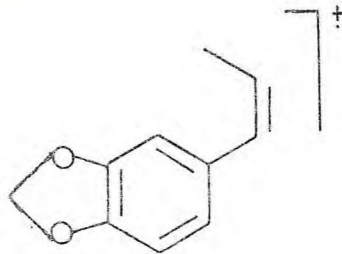
Observa-se nesse espectro, também, o sinal referente ao próton do C-3 que aparece como uma banda múltipla na região entre  $3,21-3,50\delta$  e uma banda dupla em  $5,08\delta$  ( $J = 8,0$  Hz) correspondente ao próton benzílico cujo deslocamento químico observado sugere a existência de oxigênio ligado a este carbono (11). Pelos fatos discutidos, a estrutura (II) pode ser ampliada para (III).

Na outra unidade  $\text{C}_6 - \text{C}_3$ , desta substância, também aromática, foi facilmente revelada a presença de um grupo metoxila com base na ocorrência da banda simples em  $3,82\delta$ .

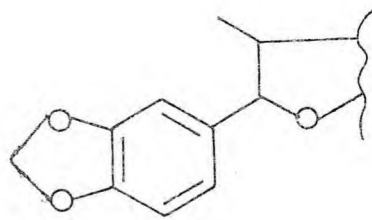
A presença de sinais que podem ser atribuídos a um grupo alila ligado a oxigênio (O - alila) são observados no espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  (Fig. 3) como duas bandas múltiplas nas regiões entre  $5,80 - 6,23$  ( $\text{CH}=\text{}$ ) e  $5,21 - 5,50\delta$ , ( $\text{CH}_2$ ) e uma banda dupla em  $4,60\delta$  ( $J = 4,5\text{Hz}$ ,  $\text{OCH}_2$ ). Esta última posição de absorção confirma que o carbono metilênico do grupo alila está ligado a um átomo de oxigênio. O espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  (Fig. 3) contém também duas bandas simples em  $6,70$  e  $6,50\delta$  atribuídas aos prótons aromáticos H-4 e H-7,



(I)



(II)

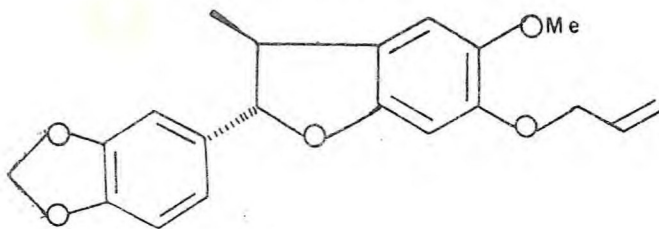


(III)



respectivamente.

Em função do deslocamento químico do grupo metila ligado ao C-3 e da constante de acoplamento entre H-2 e H-3, a este\_ reoquímica relativa trans foi admitida para Lt-1 (IV).



(IV)

TABELA 1

Dados de RMN<sup>1</sup>H a 100 MHz (CDCl<sub>3</sub>, δ) de Lt-1 comparados com aqueles da literatura (7).

PRÓTONS	Lt - 1			LITERATURA		
	δ	FEIÇÃO	J (Hz)	δ	FEIÇÃO	J (Hz)
Ar-H-2', 3', 6'	6,80-6,98	bm	-	6,70-6,90	bm	-
H - 4	6,70	bs	-	6,58	bs	-
H - 7	6,50	bs	-	6,35	bs	-
CH <sub>2</sub> -CH = CH <sub>2</sub>	5,80-6,23	bm	-	5,80-6,30	bm	-
OCH <sub>2</sub> O	5,93	bs	-	5,95	bs	-
CH <sub>2</sub> -CH = CH <sub>2</sub>	5,12-5,50	bm	-	5,10-5,50	bm	-
H - 2	5,08	bd	8,0	4,91	bd	8,0
CH <sub>2</sub> -CH = CH <sub>2</sub>	4,60	bd	4,5	4,45	bd	4,5
OCH <sub>3</sub> -5	3,82	bs	-	3,74	bs	-
H - 3	3,21-3,50	bm	-	3,00-3,50	bm	-
CH <sub>3</sub> -3	1,32	bd	7,0	1,33	bd	7,0

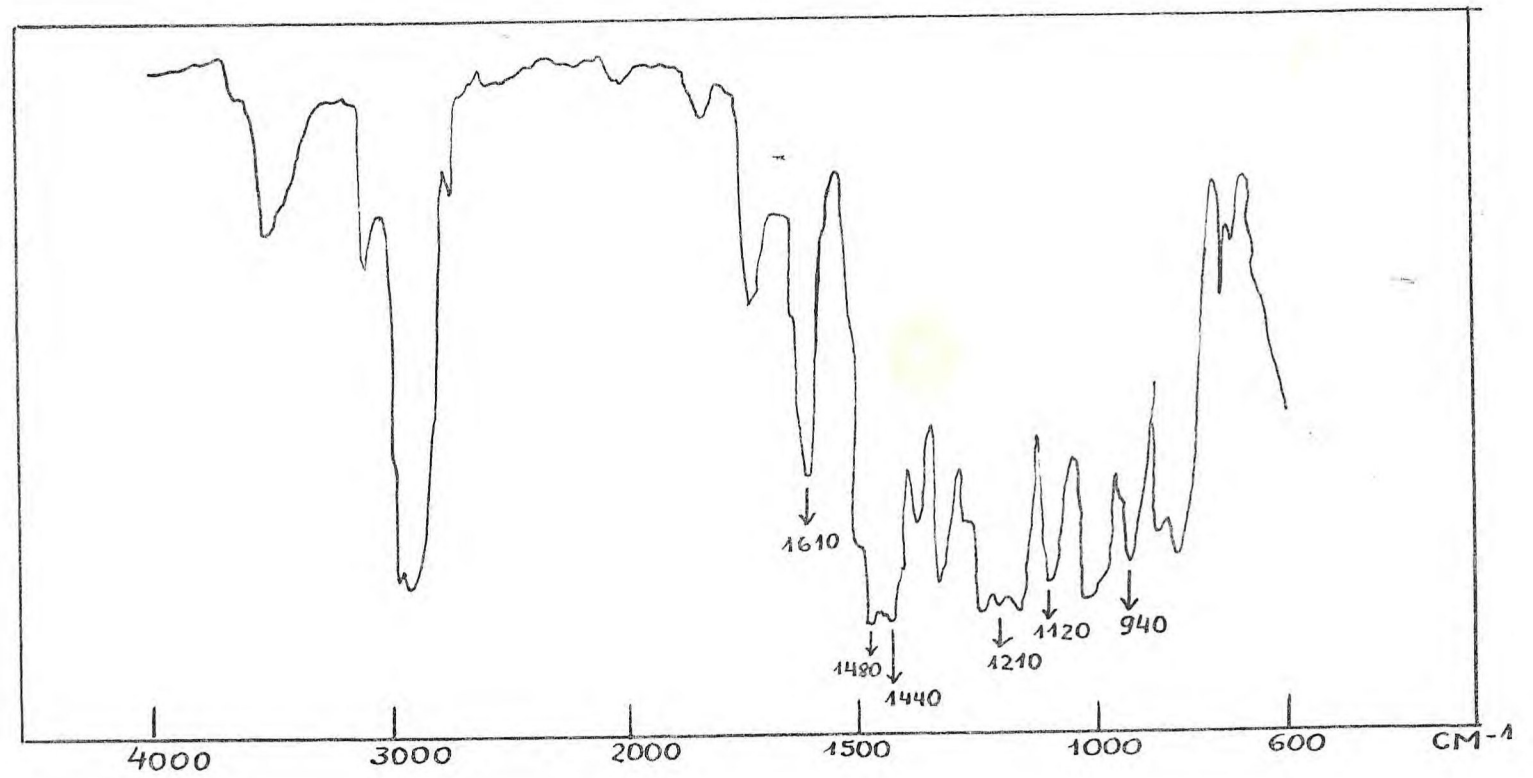


Fig. 1 - Espectro no IV de Lt - 1 , filme

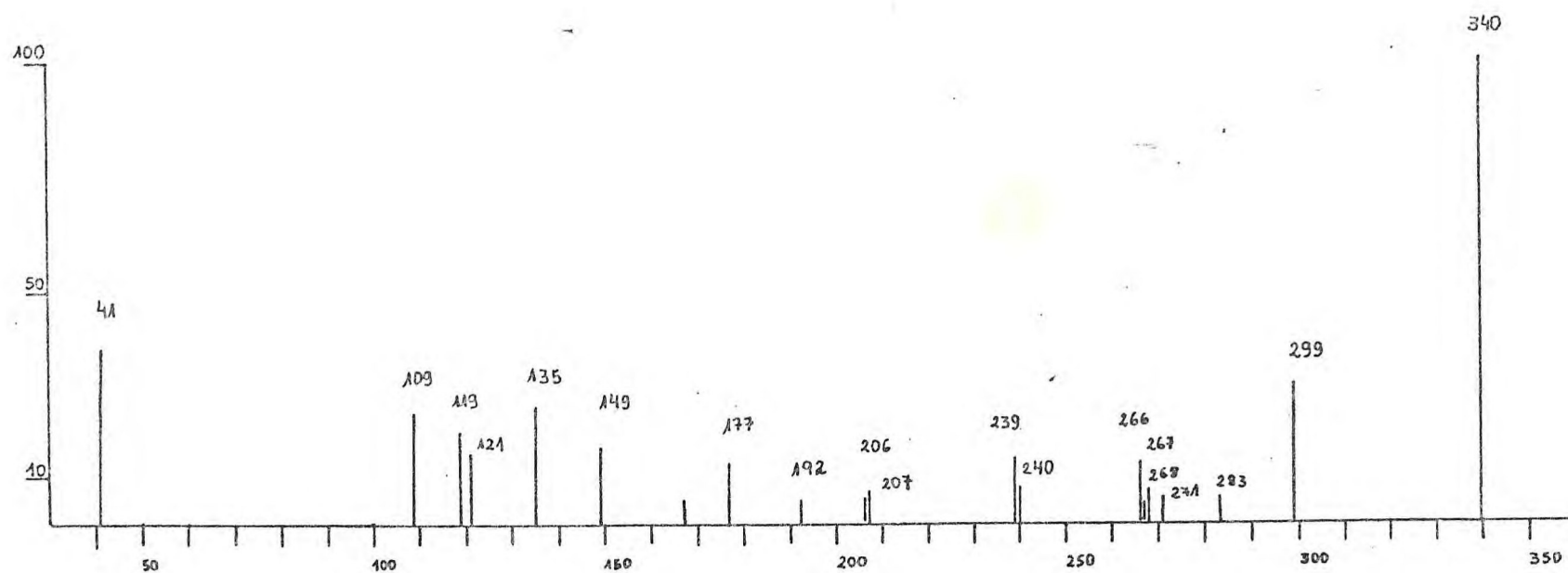


Fig. 2 - Espectro de massa de Lt - 1



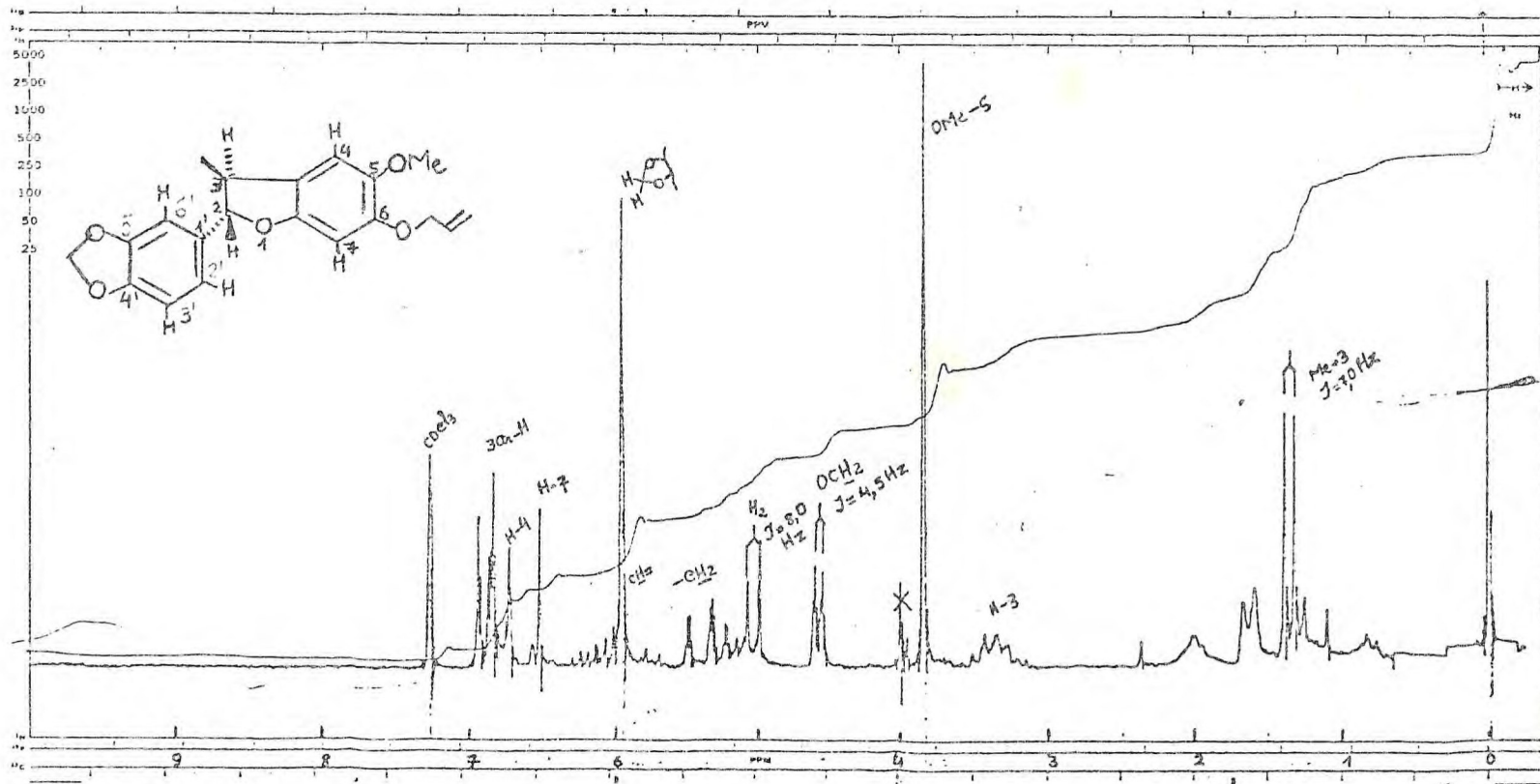
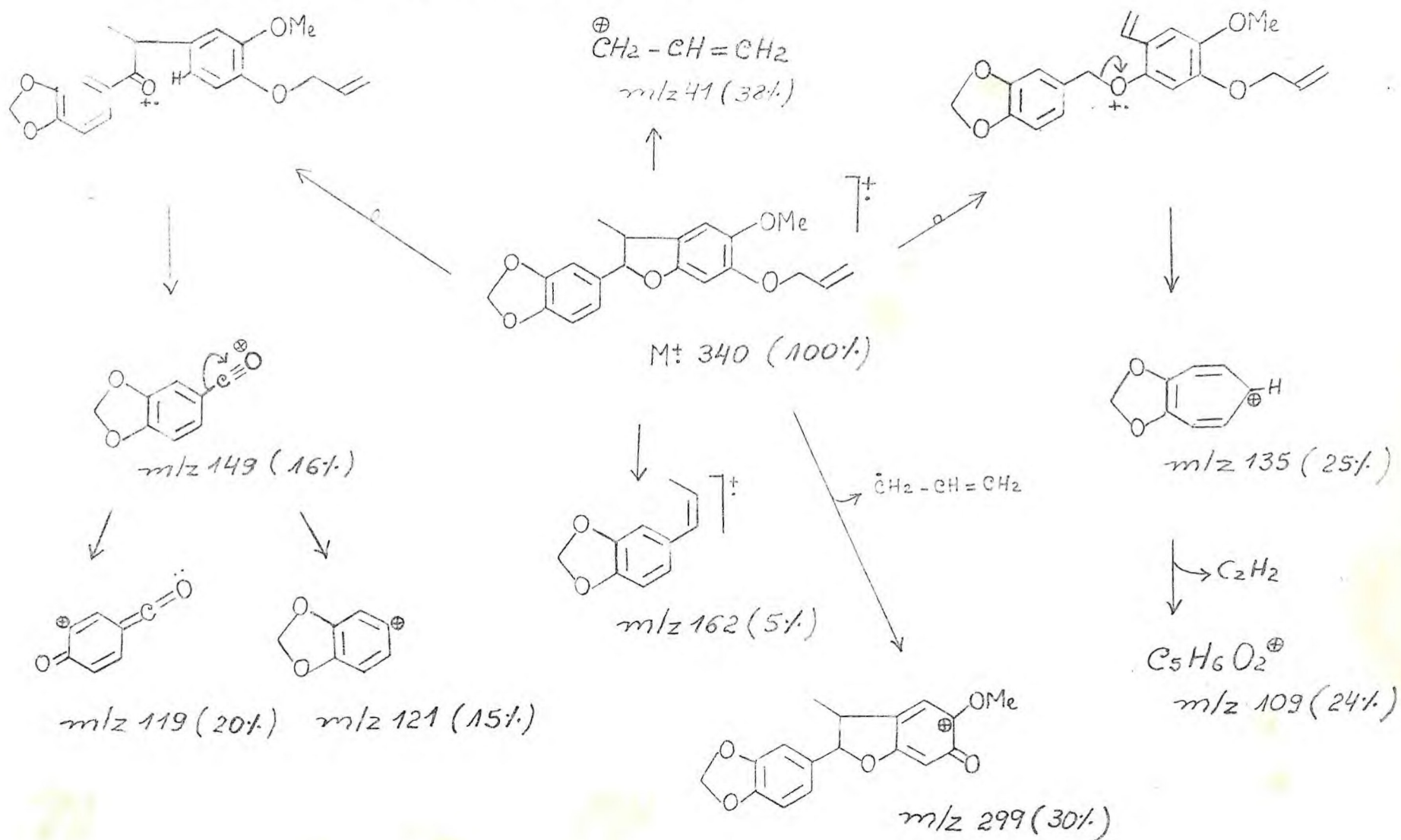


Fig. 3 - Espectro de RMN<sup>1</sup>H de Lt - 1 (100 MHz) em CDCl<sub>3</sub>

ESQUEMA 1

INTERPRETAÇÃO DO ESPECTRO DE MASSA DE Lt - 1



Lt - 2

O espectro na região do IV (Fig. 4) dessa substância mostra bandas de absorção que evidenciam a existência de anel aromático ( $1470$  e  $1440 \text{ cm}^{-1}$ ), dupla ligação terminal (bandas fortes a  $1600$  e  $915 \text{ cm}^{-1}$ ) e estiramentos de ligações C - O e/ou C - O - C ( $1110$  e  $1190 \text{ cm}^{-1}$ ).

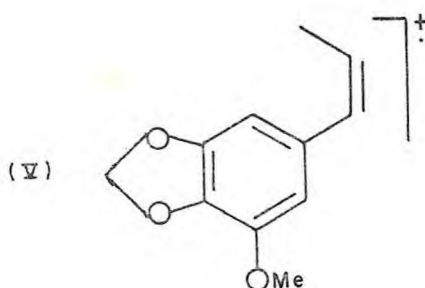
O espectro de massa (Fig. 5) mostra o pico molecular a  $370$  daltons, portanto, com um acréscimo de  $30$  unidades em relação ao da Lt - 1.

O espectro de RMN<sup>1</sup>H a  $100$  MHz de Lt - 2 (Fig. 6) apresenta com diferença significativa observada com relação ao de Lt-1 (Fig. 3), a presença de duas bandas simples em  $3,94$  e  $3,80 \delta$ .

Aparecem ainda no espectro, bandas múltiplas referentes a três prótons vinílicos  $5,90 - 6,40 \delta$ , ( $=\underline{\text{CH}}$ ) e  $5,16 - 5,60 \delta$ , ( $=\underline{\text{CH}}_2$ ), fazendo parte de um grupo alila. A absorção correspondente aos prótons alílicos ( $\underline{\text{CH}}_2 - \text{CH}$ ) aparece também como banda múltipla na região entre  $4,50 - 4,64 \delta$ .

Este deslocamento químico sugere que o grupo alila está ligado a um átomo de oxigênio. O espectro de RMN<sup>1</sup>H do produto hidrogenado apresenta modificações apenas nas bandas de absorção correspondentes ao grupo alila da substância de partida, o que é condizente com a estrutura proposta.

No espectro de massa de Lt - 2 está presente o pico m/z 192 daltons correspondente ao fragmento (V) o qual está correlacionado ao íon m/z 162 daltons observado no espectro de Lt - 1. O acréscimo de 30 unidade indica que nesta unidade está presente o grupo metaxila, fato que comprova o que foi discutido anteriormente (9, 10).



Observa-se ainda no espectro de RMN<sup>1</sup>H (Fig. 6), a existência do próton benzílico, que é representado por uma banda dupla em 5,04  $\delta$  ( $J = 8,0$  Hz). Como é observado em outras neolignananas (7,11) esta posição de absorção indica a presença de um oxigênio ligado ao mesmo átomo de carbono.

Este espectro inclui também uma banda dupla em 1,36  $\delta$  ( $J = 6,0$  Hz), correspondente ao grupo CH<sub>3</sub> ligado a CH e uma banda múltipla na região entre 3,20 - 3,54  $\delta$  correspondente ao hidrogênio em C - 3.



As absorções correspondentes a outra unidade  $C_6 - C_3$  desta substância mostraram-se semelhantes às aquelas encontradas em Lt - 1. A correlação dos prótons de Lt - 2 com as bandas correspondentes no espectro de  $RMN^1H$  desta substância e os dados já relatados na literatura (13), tornou possível comprovar que a estrutura (VI) corresponde a Lt - 2.

A análise do espectro de massa desse composto também é compatível com esta conclusão (Esquema 2). Quanto à estereoquímica dessa substância, foram tomadas em consideração os mesmos fatores discutidos para Lt - 1, ficando proposta para Lt - 2 a configuração trans - 2S, 3S.

Lt - 2

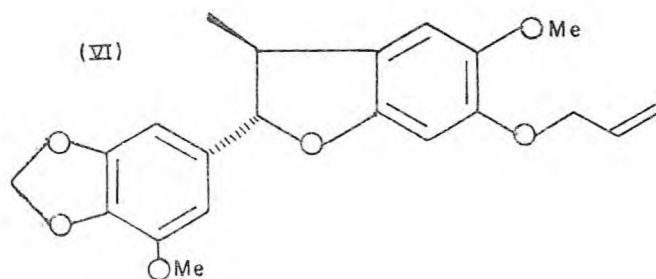


TABELA 2

Dados de RMN<sup>1</sup>H a 100MHz (CDCl<sub>3</sub>, δ) de Lt-2 comparados com aqueles da literatura (13)

PRÓTONS	Lt - 2			LITERATURA		
	δ	FEIÇÃO	J(Hz)	δ	FEIÇÃO	J(Hz)
H - 4	6,84	bs	-	6,73	bs	-
Ar - H-2',6'	6,96	bs	-	6,62	bs	-
H - 7	6,48	bs	-	6,53	bs	-
CH <sub>2</sub> -CH = CH <sub>2</sub>	5,90-6,40	bm	-	5,80-6,43	bm	-
OCH <sub>2</sub> O	5,96	bs	-	5,97	bs	-
CH <sub>2</sub> -CH = CH <sub>2</sub>	5,16-5,60	bm	-	5,15-5,60	bm	-
H - 2	5,04	bd	8,0	5,02	bd	8,0
OCH <sub>2</sub>	4,50-4,64	bm	-	4,50-4,66	bm	-
OMe - 3'	3,94	bs	-	3,92	bs	-
OMe - 5	3,80	bs	-	3,83	bs	-
H - 3	3,20-3,54	bm	-	3,03-3,53	bm	-
CH <sub>3</sub> - 3	1,36	bd	6,0	1,38	bd	7,0

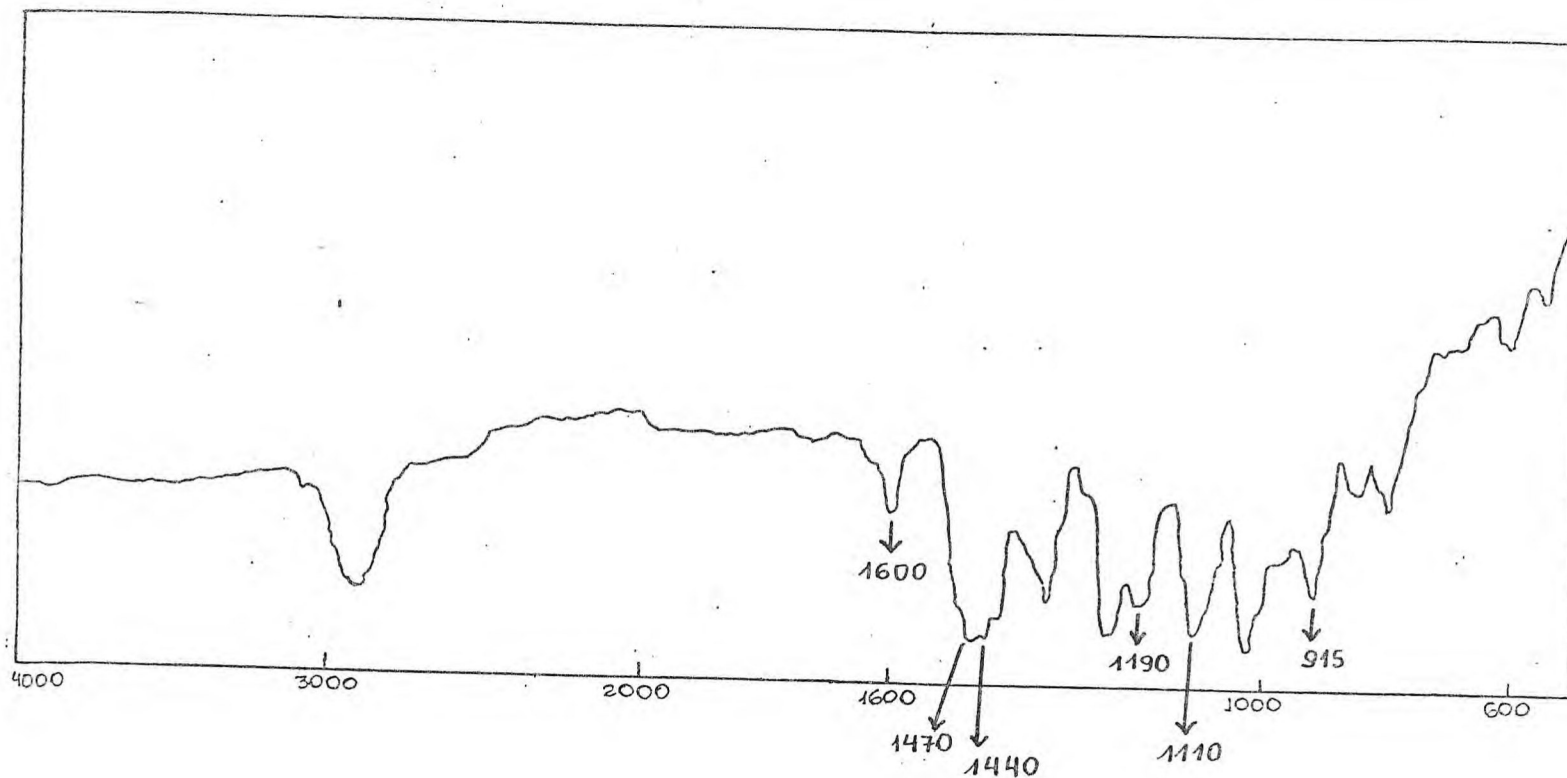


Fig. 4 - Espectro no IV de Lt - 2, filme

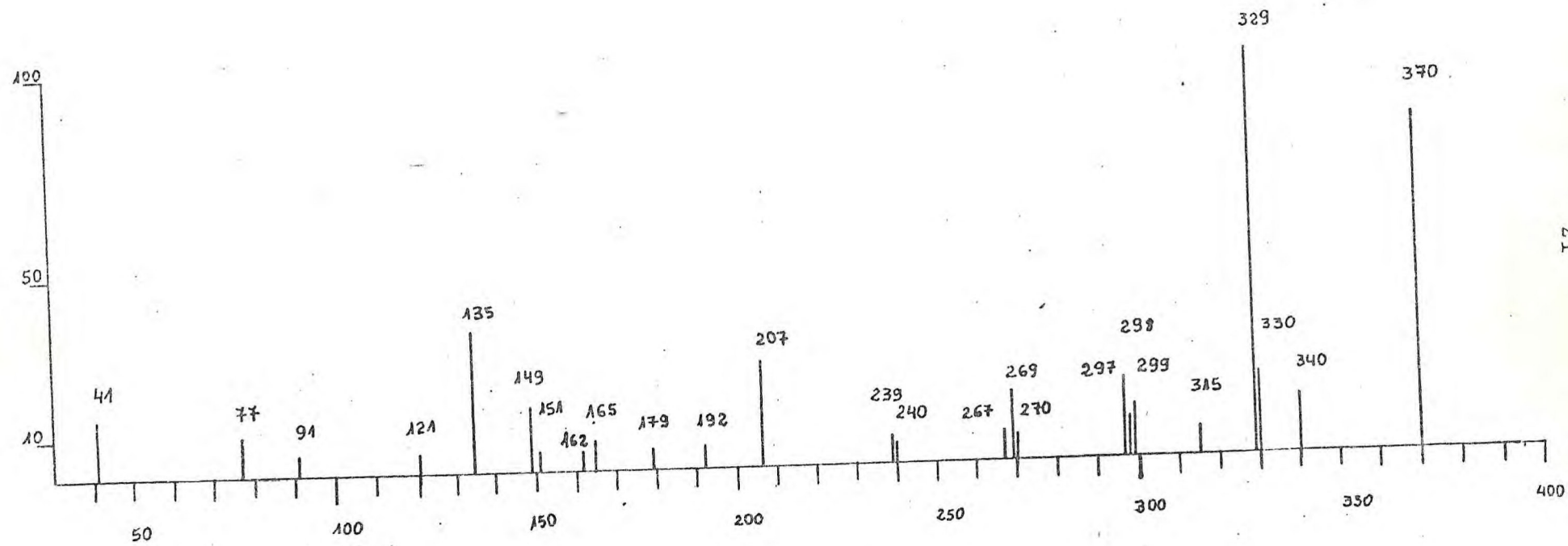


Fig. 5 - Espectro de massa de Lt - 2



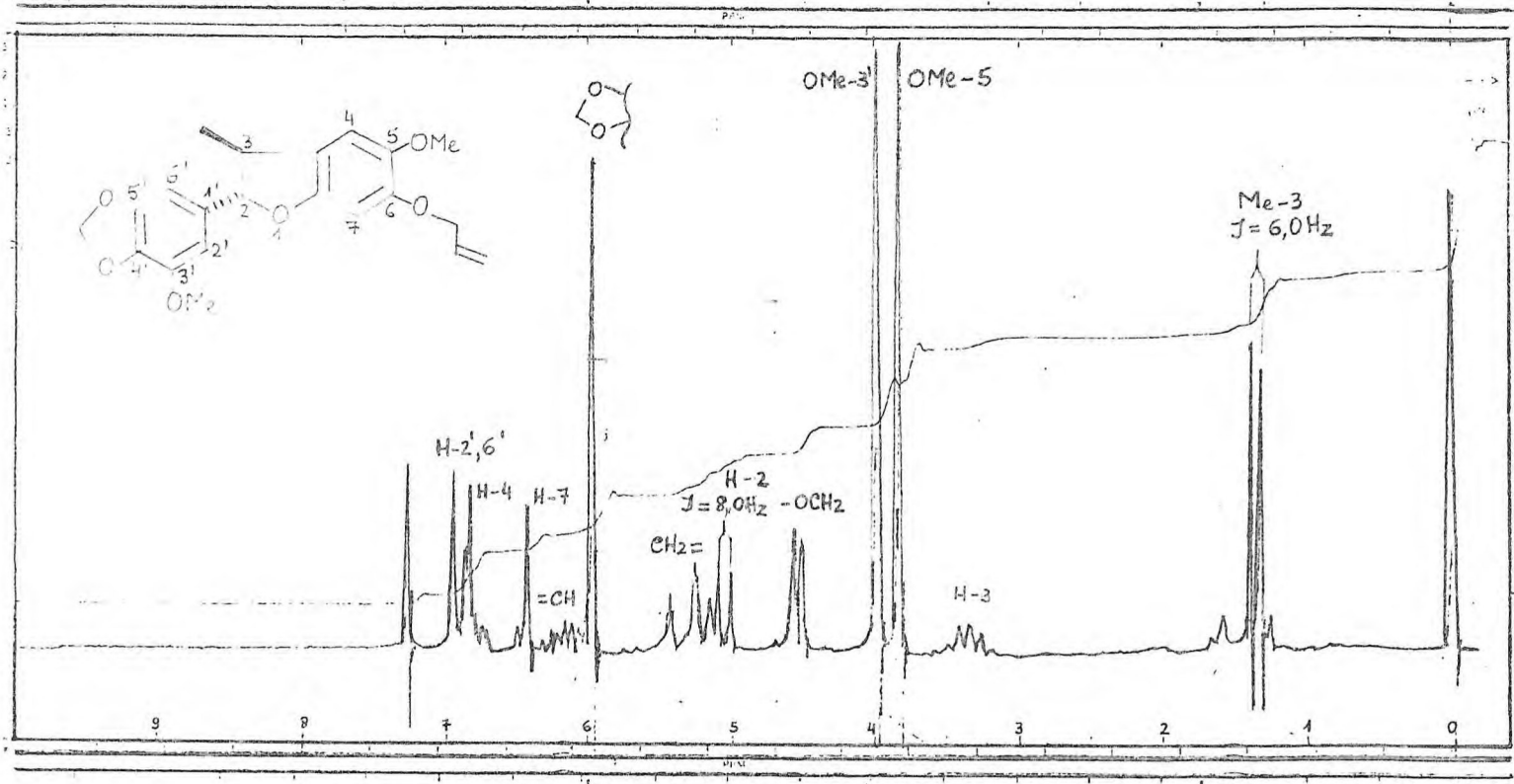


Fig. 6 - Espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  de Lt - 2 ( 100 MHz) em  $\text{CDCl}_3$

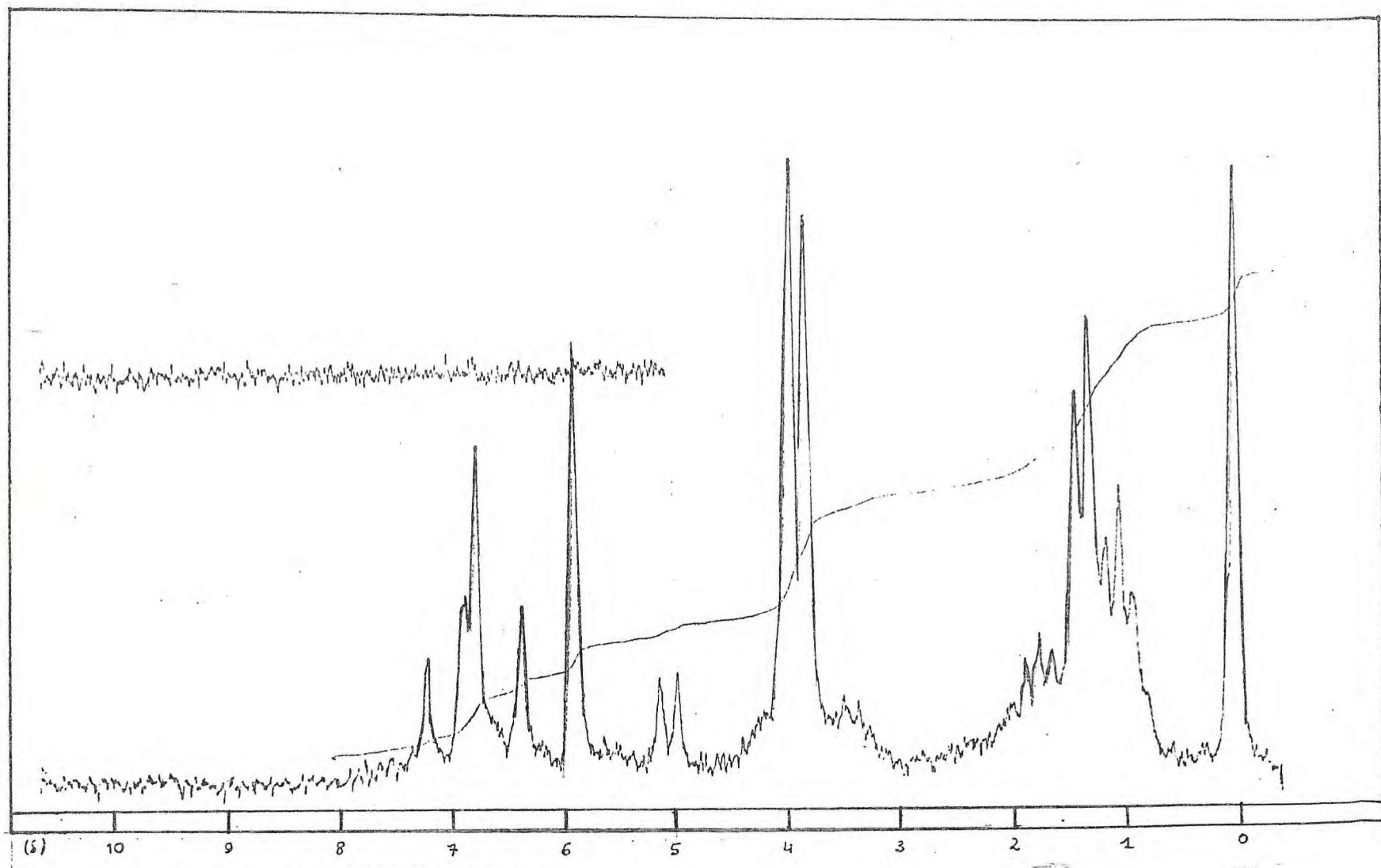
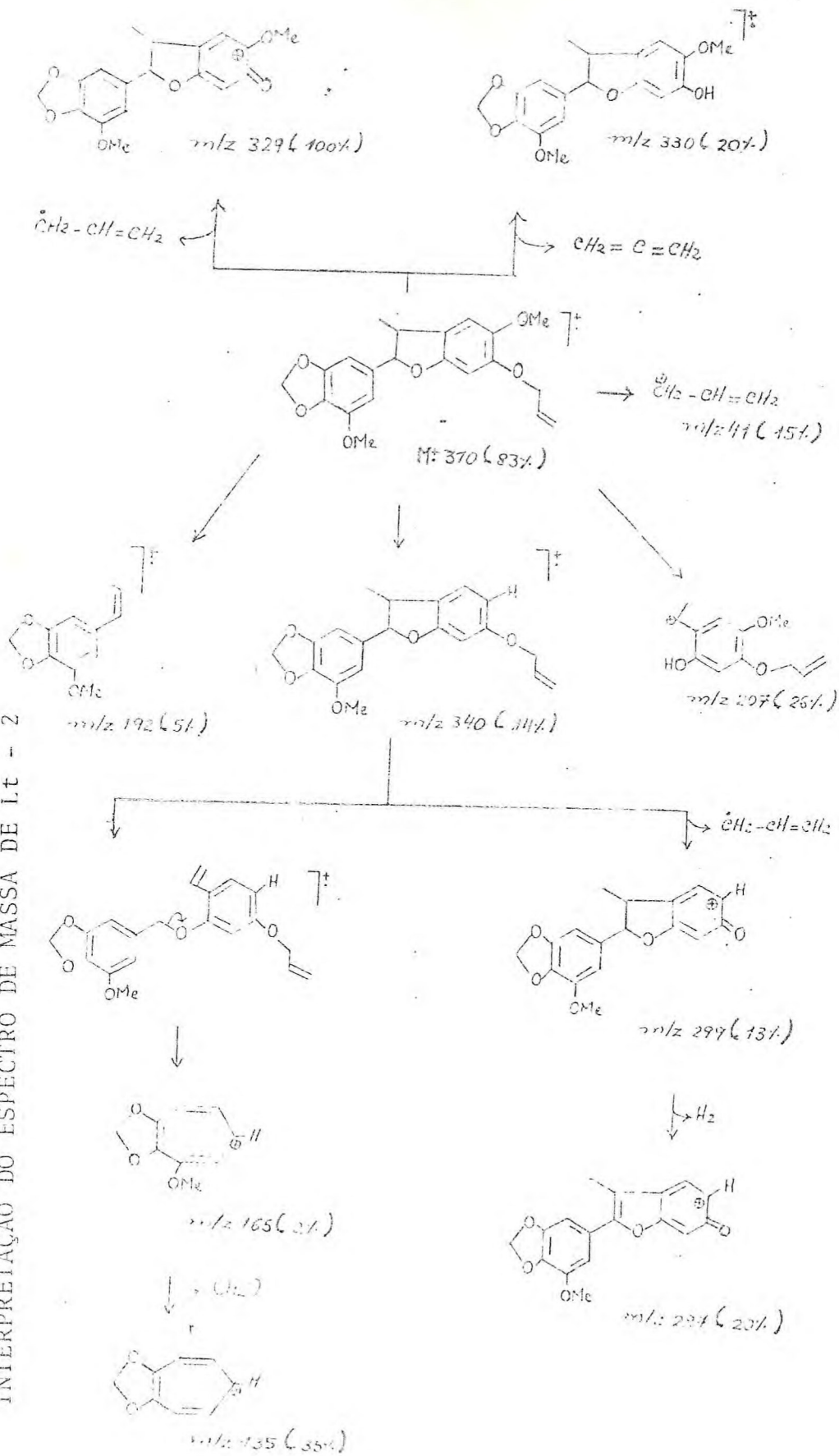


Fig. 7 - Espectro de RMN<sup>1</sup>H do derivado hidrogenado de Lt - 1 (60 MHz) em CDCl<sub>3</sub>

ESQUEMA 2

INTERPRETAÇÃO DO ESPECTRO DE MASSA DE Lt - 2



## Lt - 3

A fração 4 (Esquema 12) foi purificada por cromatografia em placa preparativa usando-se como eluente benzeno: acetato de etila (7:3). Foram separadas quatro faixas bem distintas.

Uma delas forneceu material que por cromatografia em camada delgada de sílica apresentou-se como uma mancha única e alongada, em três sistemas de eluentes benzeno: acetato de etila 7:3, hexano: acetato de etila 7:3 e benzeno: acetona 8:2, demonstrando assim ser uma substância relativamente pura. Este constituinte foi então denominado Lt - 3.

Após esta análise superficial, foram obtidos os espectros de RMN<sup>1</sup>H, IV e massa, a partir dos quais surgiram informações que se seguem:

O espectro de massa (Fig. 8) apresentou o pico do íon molecular (M<sup>+</sup>) em 340 daltons.

O espectro na região infravermelho (Fig. 9) mostrou absorções características de anel aromático (1610, 1490, 1440cm<sup>-1</sup>) e carbonila  $\alpha$ ,  $\beta$  - insaturada (1650 cm<sup>-1</sup>) (14).

A análise do espectro de RMN<sup>-1</sup>H a 100MHz (Fig. 10) permitiu claramente mostrar que Lt - 3 se tratava de uma mistura de isômeros em proporções diferentes. Estes fatos foram deduzidos com base nas absorções em bandas duplas nas regiões de 0,50  $\delta$  (J=6,0Hz), 1,18  $\delta$  (J= 8,0Hz) e 1,20  $\delta$  (J= 8,0Hz).

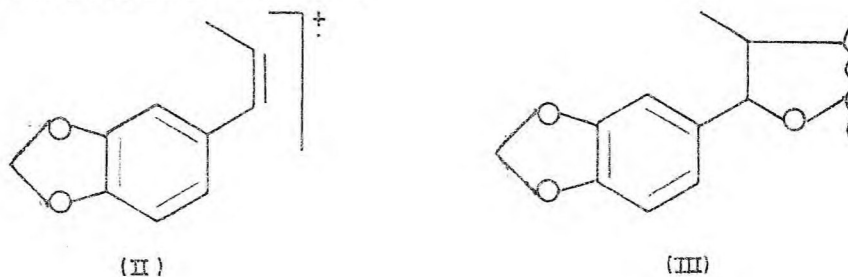
Desta maneira, a etapa seguinte seria a tentativa de



elucidação das estruturas.

O espectro de RMN<sup>1</sup>H a 100Hz (Fig. 10) mostrou que a parte aromática, revelada no IV (Fig. 9) sustenta um grupo metileno-dioxi, representado por uma banda simples de 6,00 δ e três prótons aromáticos, representados por uma banda múltipla na região entre 6,74 - 6,86 δ.

O espectro de massa de Lt - 3 apoiou estes fatos, através do aparecimento de um pico a m/z 162 daltons (II). Logo, como já visto em outras neolignananas (9,10), a unidade (III) deve fazer parte da estrutura de Lt - 3.



Esta unidade foi confirmada pela observação dos seguintes sinais no espectro de RMN<sup>1</sup>H:

Banda dupla em 0,50 δ (J = 6,0Hz) - referente a um grupo metila, cuja posição de absorção indica que este substituinte e o grupo arila mantêm entre si relação cis (12), sendo o isômero que se apresenta em maior proporção.

São observadas ainda bandas duplas em 1,18 δ (J=8,0Hz) e 1,20 δ (J = 8,0Hz), correspondentes a isômeros cujos grupos CH<sub>3</sub> se acham em posição trans em relação ao grupo arila (12).

A proposição estrutural para os isômeros foi conseguida com base na correlação de todas as bandas de absorção no espectro de RMN<sup>1</sup>H e a comparação com os dados relatados na literatura (15, 16).

1. Bandas simples em 5,52 e 5,88  $\delta$  correspondem a H-7 e H-4, respectivamente.

2. A banda múltipla na região entre 2,40 - 2,80  $\delta$  correspondente aos prótons do grupo metilênico, alílic, ( $-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ ) e a H - 3.

3. A existência de um grupo metoxila (OMe - 5) foi revelada pela banda simples que aparece em 3,70  $\delta$

4. A banda múltipla entre 5,08 - 5,30  $\delta$  corresponde aos prótons do grupo metilênico vinílico ( $\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ ) e a H-2.

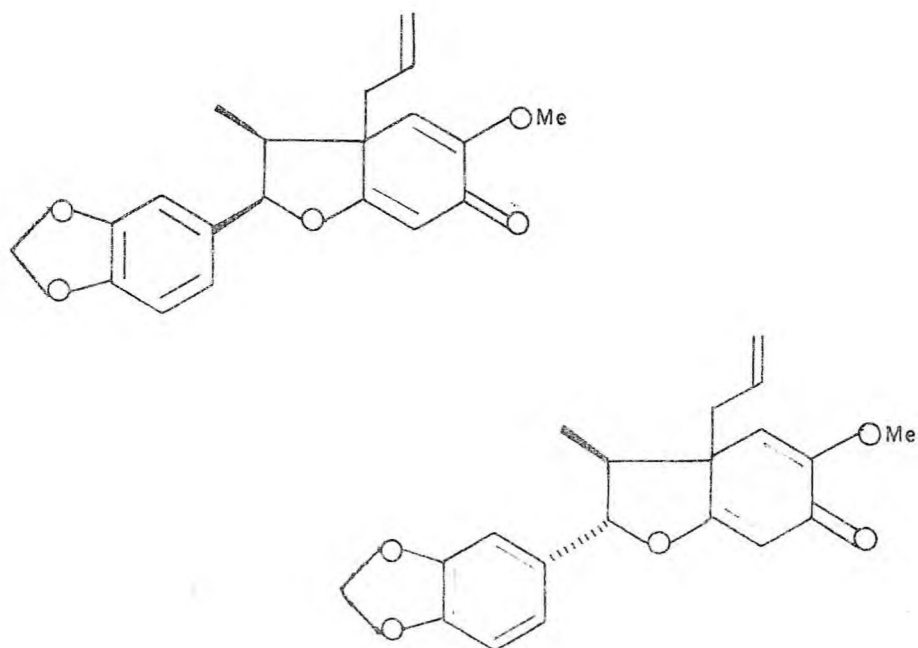
5. A banda múltipla de 5,40 - 5,55  $\delta$  corresponde ao próton metínico vinílico ( $\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ ).

6. A presença de um grupo metilenodioxí ( $\text{OCH}_2\text{O}$ ) foi revelada pela banda simples em 6,00  $\delta$ .



Todos estes dados espectrais foram comparados com aqueles descritos na literatura, permitindo desta maneira estabelecer que Lt - 3 é uma mistura de isômeros da burchelina (15, 16) impurificada por outra neolignana trans em menor quantidade.

Lt - 3



( VII )

TABELA 3

Dados de RMN<sup>1</sup>H a 100MHz (CDCl<sub>3</sub>, δ) de Lt-3 comparados com aqueles da literatura(15,16)

PRÓTONS	Lt - 3			LITERATURA		
	δ	FEIÇÃO	J(Hz)	δ	FEIÇÃO	J(Hz)
Ar - H-2',3'6'	6,74-6,86	bm	-	6,75-6,83	m	-
H - 4	5,88	bs	-	5,79	s	-
H - 7	5,52	bs	-	5,43	s	-
CH <sub>2</sub> -CH - CH <sub>2</sub>	5,40-5,55	bm	-	5,55	qt	-
OCH <sub>2</sub> O	6,00	bs	-	5,97	s	-
CH <sub>2</sub> - CH=CH <sub>2</sub>	5,08-5,30	bm	-	5,01	dd	-
H - 2	5,08-5,30	bm	-	5,17	s	-
CH <sub>2</sub> -CH = CH <sub>2</sub>	2,40-2,80	bm	-	2,34	dd	-
OCH <sub>3</sub> - 5	3,70	bs	-	3,68	s	-
H - 3	2,40-2,80	bm	-	2,88	dq	-
CH <sub>3</sub> - 3	1,20	bd	8,0	1,16	d	8,0
	1,18	bd	8,0			
	0,50	bd	6,0			

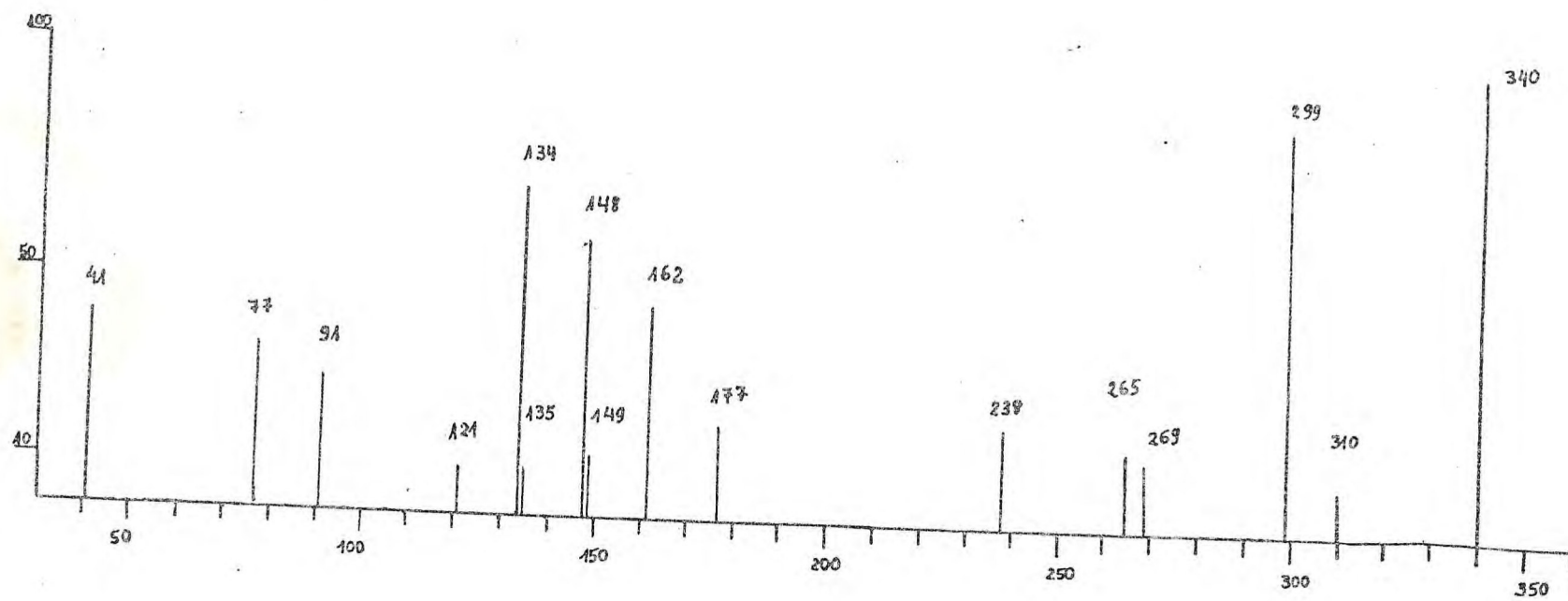


Fig. 8 - Espectro de massa de Lt - 3

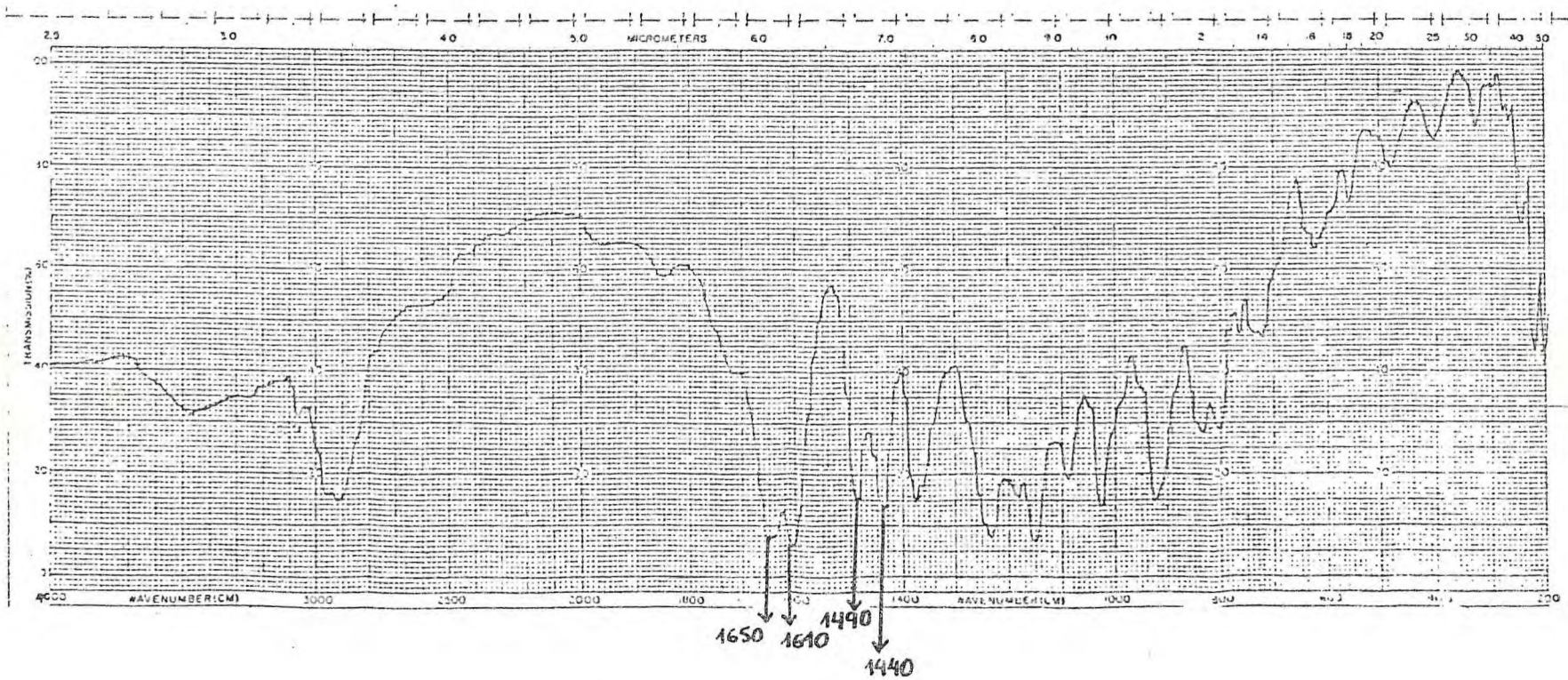


Fig. 9 - Espectro no IV de Lt - 3, filme



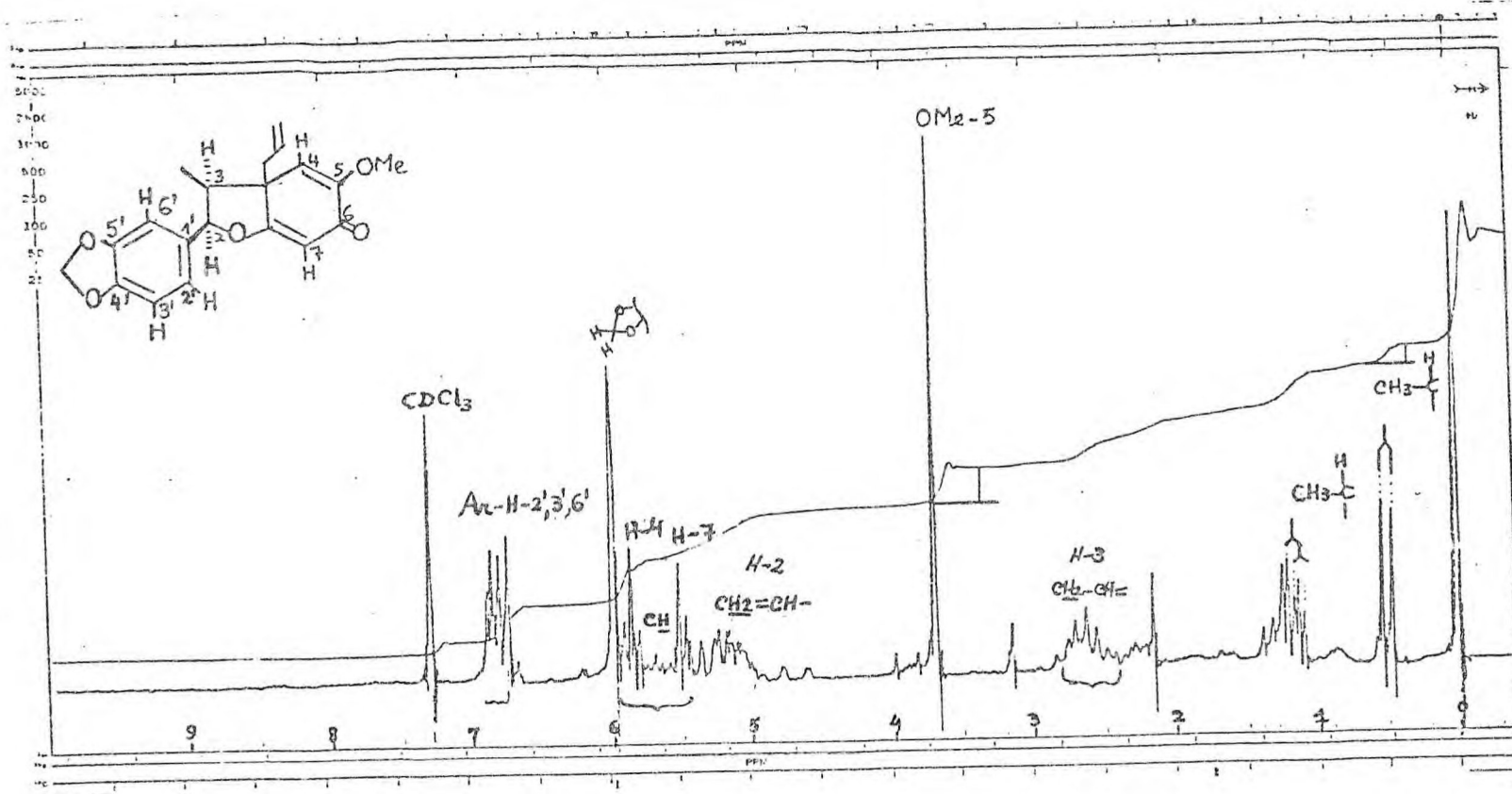
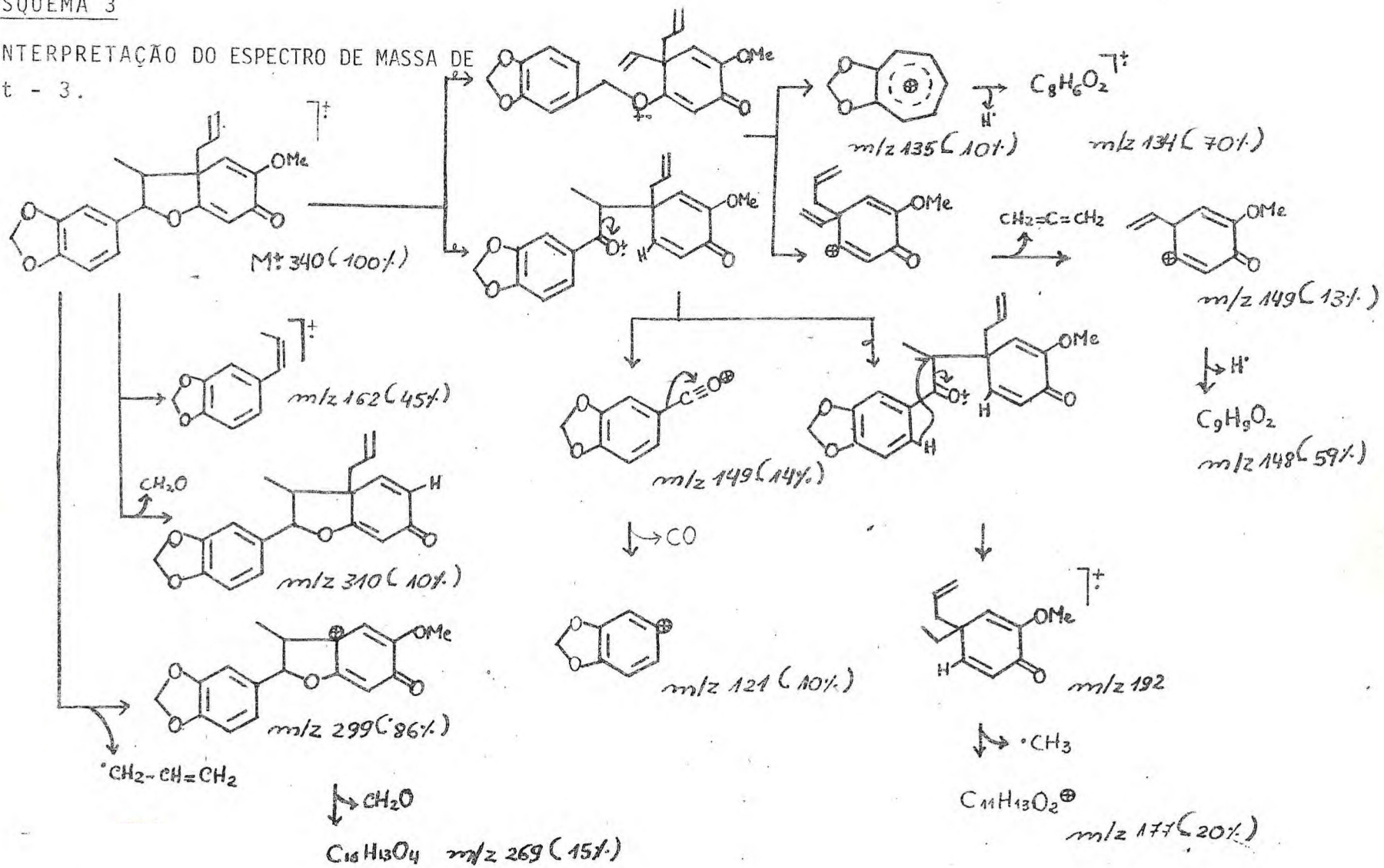


Fig. 10 - Espectro de RMN<sup>1</sup>H de Lt - 3 (100 MHz) em  $\text{CDCl}_3$



ESQUEMA 3

INTERPRETAÇÃO DO ESPECTRO DE MASSA DE  
Lt - 3.

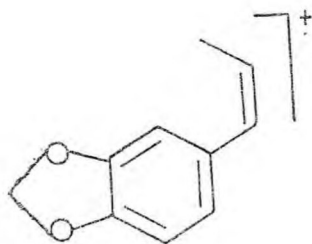


Lt - 4

A proposição da fórmula molecular  $C_{20}H_{20}O_5$  para Lt - 4 foi baseada no espectro de massa ( $M^+$  340), com auxílio de espectro de RMN<sup>13</sup>C totalmente desacoplado (Fig. 11). A comparação do espectro de RMN<sup>13</sup>C com acoplamento residual (Fig. 12) e aquele desacoplado permitiu deduzir o número de átomos não protonados, monoprotonados, diprotonados e triprotonados.

A análise do espectro de RMN<sup>1</sup>H a 100 MHz (Fig. 14) da Lt - 4 confirma a presença de grupo metilenodioxi e três prótons aromáticos representados como bandas simples em 6,00 e 6,83  $\delta$ , respectivamente.

O espectro de massa da Lt - 4 inclui um pico razoavelmente intenso (30%) a m/z 162 daltons (Esquema 4) ao qual foi atribuída a estrutura (II), por comparação com os dados espectrais da burchelina e da guianina que apresentam o mesmo pico (15, 18).



(II)

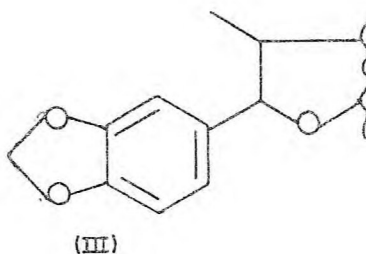
TABELA 4

Deslocamentos químicos, em ppm( $\delta$ ), correspondentes aos carbonos tri, di, mono e não protonados de Lt - 4 ( $\text{CDCl}_3$ ) comparados com aqueles da literatura (17).

CARBONOS	Lt - 4	LITERATURA
C - 2	93,89	93,7
C - 3	42,65	42,0
C - 3a	140,37	140,2
C - 4	134,24	134,1
C - 5	80,86	80,8
C - 6	199,56	199,3
C - 7	99,52	99,5
C - 7a	172,32	172,0
3 - Me	16,25	16,1
OMe	53,49	53,5
1'	131,52	131,4
2'	106,16	106,1
3'	148,10	108,2
4'	148,18	148,1
5'	108,2	148,1
6'	120,16	120,0
$\alpha$	45,03	45,0
$\beta$	130,81	130,7
$\gamma$	119,14	119,0
$\text{OCH}_2\text{O}$	101,38	101,3

A confirmação adicional da presença desta unidade estrutural, foi realizada pela análise cuidadosa do espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$ , que mostrou uma banda dupla em 1,36  $\delta$  ( $J= 6,5\text{Hz}$ ) correspondente a absorção de grupo  $\text{CH}_3$  terciário e banda múltipla entre 2,90-3,10  $\delta$  correspondente a absorção do hidrogênio ligado ao carbono - 3. A classificação dessa substância como benzofuranoídica foi sugerida pela absorção do próton H - 2, o qual aparece na região entre 4,90-5,20  $\delta$ . Esta posição em campo relativamente baixo é decorrente deste próton ser benzílico e ligado a oxigênio.

Os dados discutidos até agora, permitiram propor a unidade (III) na substância em estudo.



Esta unidade corresponde a  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ ; os valores dos deslocamentos químicos dos carbonos que compõem a segunda unidade  $\text{C}_6 - \text{C}_3$  estão relatados na Tabela (5).

O exame do espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  em campo baixo, (Fig.14), mostra a presença de bandas múltiplas nas regiões entre 5,43 - 5,85  $\delta$  ( $= \underline{\text{CH}}$ ), 4.90 - 5,20  $\delta$  ( $= \underline{\text{CH}}_2$  e H-2). A banda dupla ( $J= 7, 0 \text{ Hz}$ ) corresponde ao  $\text{CH}_2$  alílico aparece em 2,50  $\delta$ .

A parte C - 3 desta unidade é então representada pelo grupo alila, que deve estar localizado em carbono quaternário uma



TABELA 5

Deslocamentos químicos, em ppm( $\delta$ ), correspondentes a segunda unidade de C<sub>6</sub> - C<sub>3</sub> de Lt - 4 comparados com aqueles da literatura (17).

CARBONOS	Lt - 4	LITERATURA
C - 3a	140,37	140,2
C - 4	134,24	134,1
C - 5	80,86	80,8
C - 6	199,56	199,3
C - 7	99,52	99,5
C - 7a	172,32	172,0
OMe	53,49	53,5
	45,03	45,0
	130,81	130,7
	119,14	119,0



vez que os prótons alílicos somente apresentam acoplamento geminado e acoplamento vicinal com o hidrogênio vinílico. A caracterização do grupo  $\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$  foi confirmada pelas absorções 131,52 ( $= \underline{\text{CH}}$ ), 140,16 ( $= \underline{\text{CH}_2}$ ) e 45,03  $\delta$  ( $-\underline{\text{CH}_2}$ ) que aparecem no espectro de  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  (Fig. 11). Caso esta unidade fosse constituída por um grupo propenila ( $-\text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$ ), o espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  (Fig. 14) revelaria uma banda dupla correspondente ao  $\text{CH}_3$  em torno de 1,80  $\delta$  (19). Como este sinal não foi observado, a possibilidade da unidade C-3 estar representada por um grupo propenila foi descartada.

O espectro na região de IV (Fig. 15) de LT-4, além das bandas indicativas de sistema aromático em 1600 e 1490  $\text{cm}^{-1}$ , apresenta também absorção em 1658  $\text{cm}^{-1}$ , sugerindo a existência de carbonila  $\alpha, \beta$  - insaturada. A banda fraca a 930  $\text{cm}^{-1}$  está em concordância com a presença de uma dupla ligação terminal (8).

O espectro de  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  confirma a existência deste sistema  $\alpha, \beta$  - insaturado através das absorções em 199,56 (C = O), 99,52 (C - 7) e 172,32  $\delta$  (C - 7a).

A existência de um grupo metoxila foi revelada pela banda simples que aparece em 3,15  $\delta$  no espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  (Fig. 14) e pelo sinal em 53,49  $\delta$  no espectro de  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  (Fig. 11). Esta posição de absorção sugeriu localizá-la em um carbono  $\text{sp}^3$  quaternário, o que está de acordo com a banda em 80,86  $\delta$  revelada pelo espectro de  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  (Fig. 11, Tabela 5).

O espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  (Fig. 14) inclui ainda uma banda dupla a 6,15  $\delta$  que foi atribuída ao próton do carbono - 4, o qual mantém um acoplamento a longa distância com o átomo de hidrogênio

do carbono - 3, não permitindo, entretanto, calcular a constante de acoplamento.

Quanto à estereoquímica, os grupos piperonila (em C-2) e metil (em C-3) devem estar em posição relativa trans (17). Caso estivessem em cis, os prótons do grupo metila (1,36  $\delta$ ) deveriam ser representados por um sinal duplo em campo bem mais alto, pois estariam situados na zona de proteção do anel aromático, como é observado na porosina (0,52  $\delta$ ) (4).

Os dados em conjunto permitiram estabelecer para Lt- 4 a estrutura (VIII). Essa substância já se encontra descrita na literatura (17, 20, 21).

A interpretação do espectro de massa, Esquema (4), é também compatível com a estrutura apresentada.

Lt - 4

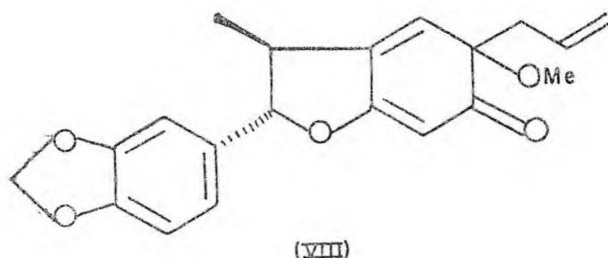


TABELA 6

Dados de RMN<sup>1</sup>H a 100 MHz (CDCl<sub>3</sub>, δ) de Lt - 4 comparados com aqueles da literatura (17, 20, 21).

PRÓTONS	- Lt - 4			LITERATURA		
	δ	FEIÇÃO	J(Hz)	δ	FEIÇÃO	J(Hz)
Ar-H - 2', 3', 6'	6,83	bs	- -	6,70	bs	-
H - 4	6,15	bd	-	6,06	bd	-
H - 7	5,65	bs	-	5,09	bs	-
CH <sub>2</sub> -CH = CH <sub>2</sub>	5,43-5,85	bm	-	5,40-5,80	bm	-
OCH <sub>2</sub> O	6,00	bs	-	5,97	bs	-
CH <sub>2</sub> -CH = CH <sub>2</sub>	4,90-5,20	bm	-	4,90-5,10	bm	-
H - 2	4,90-5,20	bm	-	4,98	bd	3,0
OCH <sub>3</sub> - 5	3,15	bs	-	3,00	bs	-
H - 3	2,90-3,10	bm	-	2,80-3,10	bm	-
CH <sub>3</sub> - 3	1,36	bd	6,5	1,25	bd	7,0

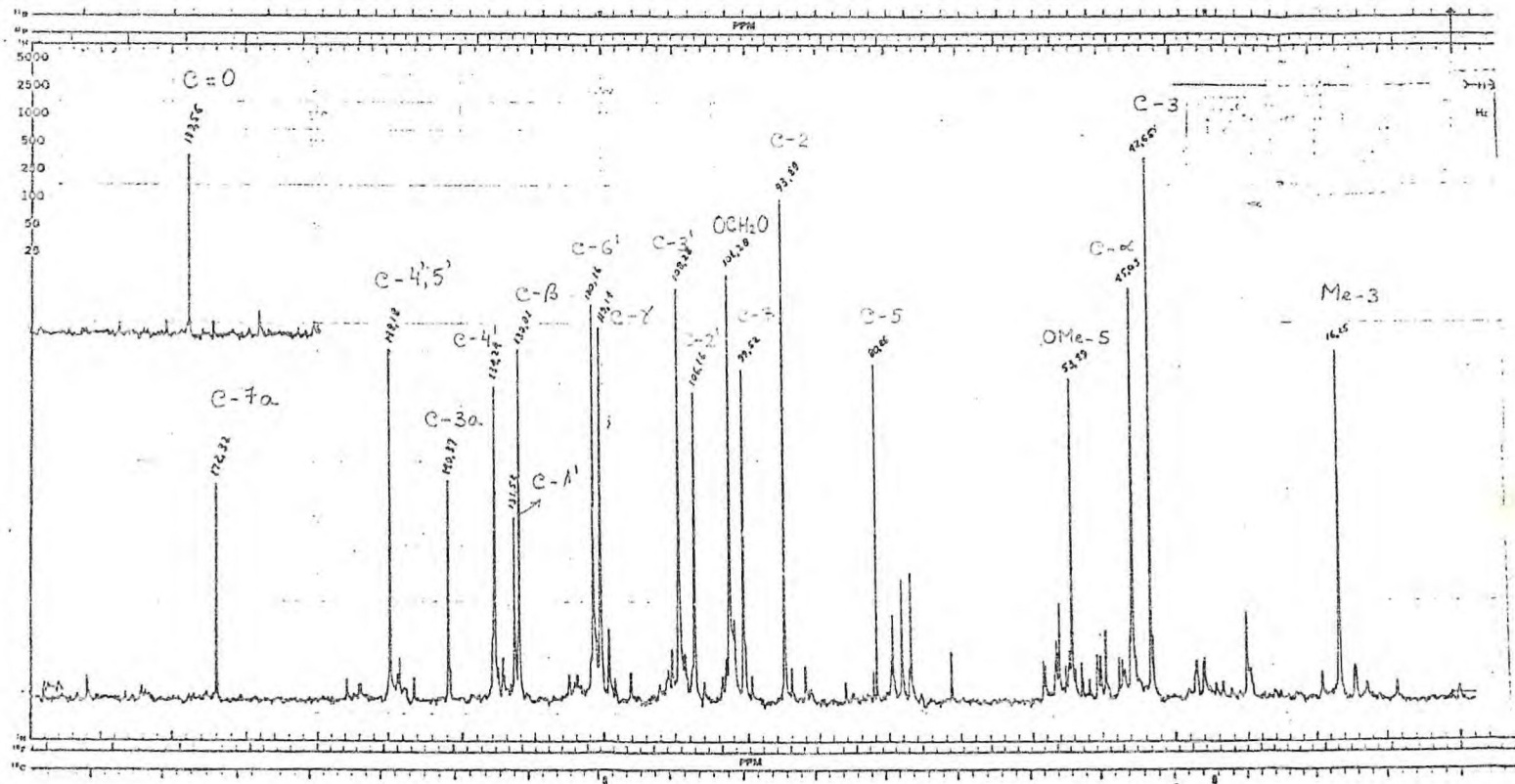


Fig. 11 - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$  de Lt - 4 em  $\text{CDCl}_3$



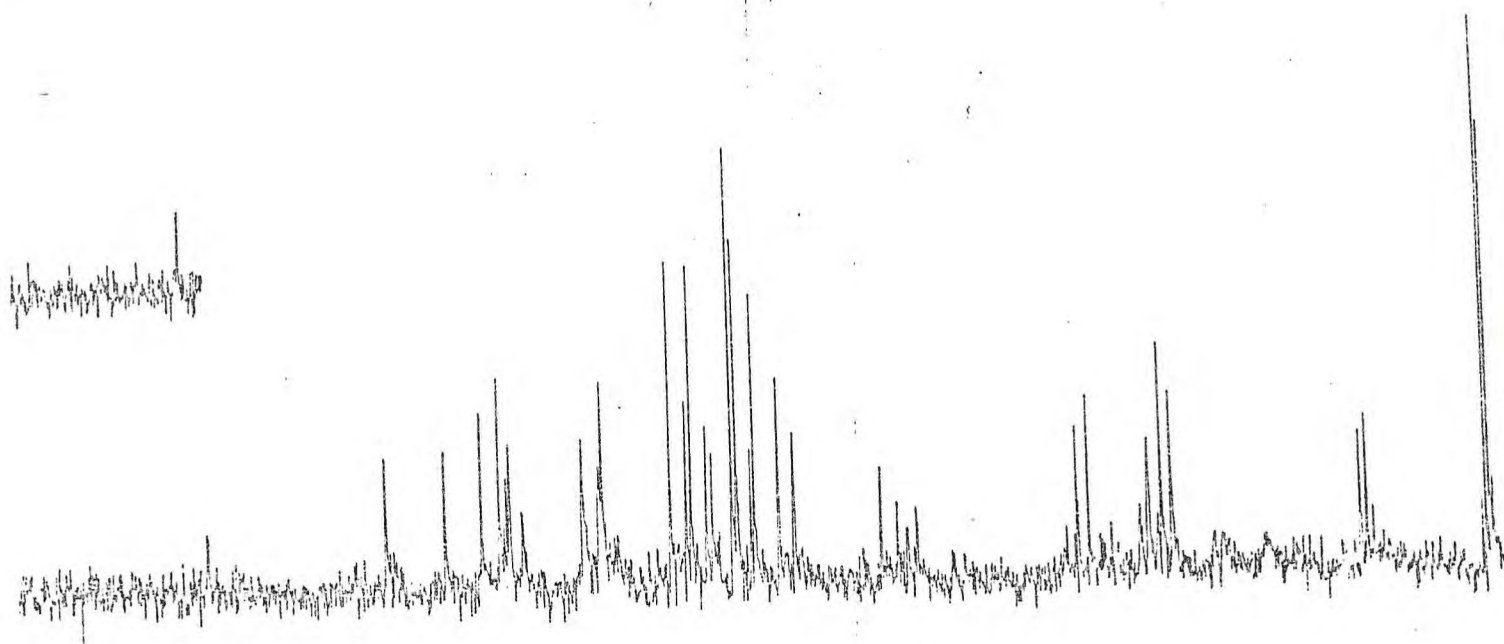


Fig. 12 - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$  de Lt - 4 com acoplamento residual (SFORD) em  $\text{CDCl}_3$



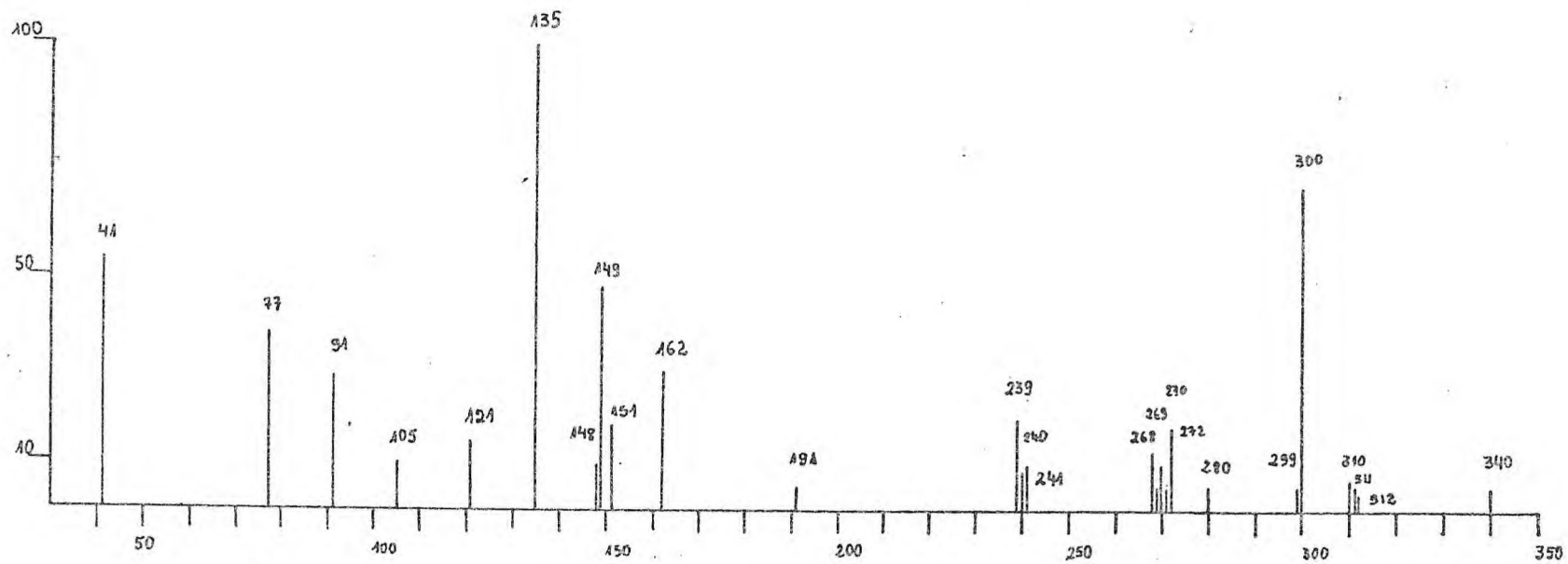


Fig. 13 - Espectro de massa de Lt - 4

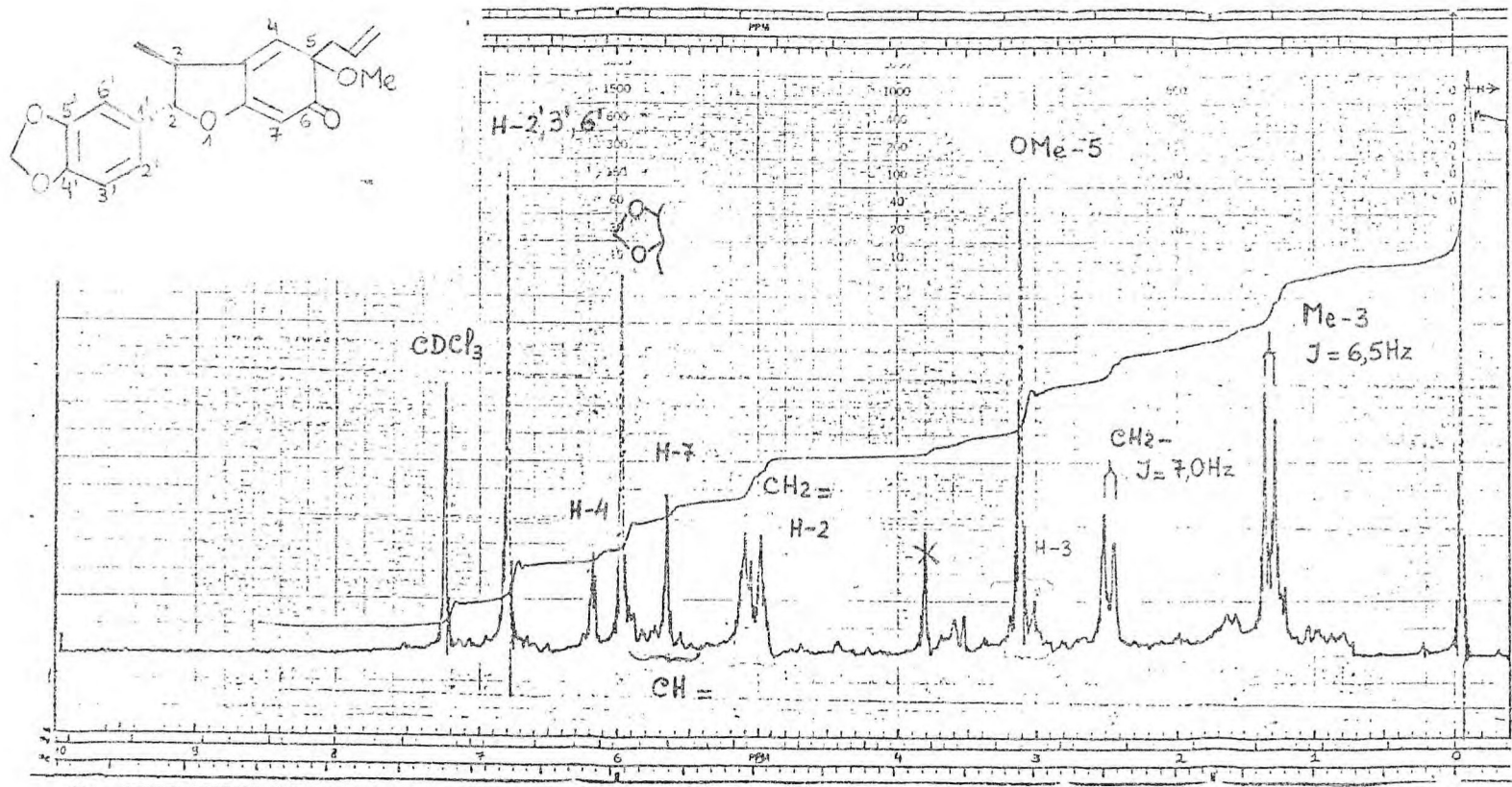


Fig. 14 - Espectro de RMN<sup>1</sup>H de Lt - 4 (100. MHz) em CDCl<sub>3</sub>

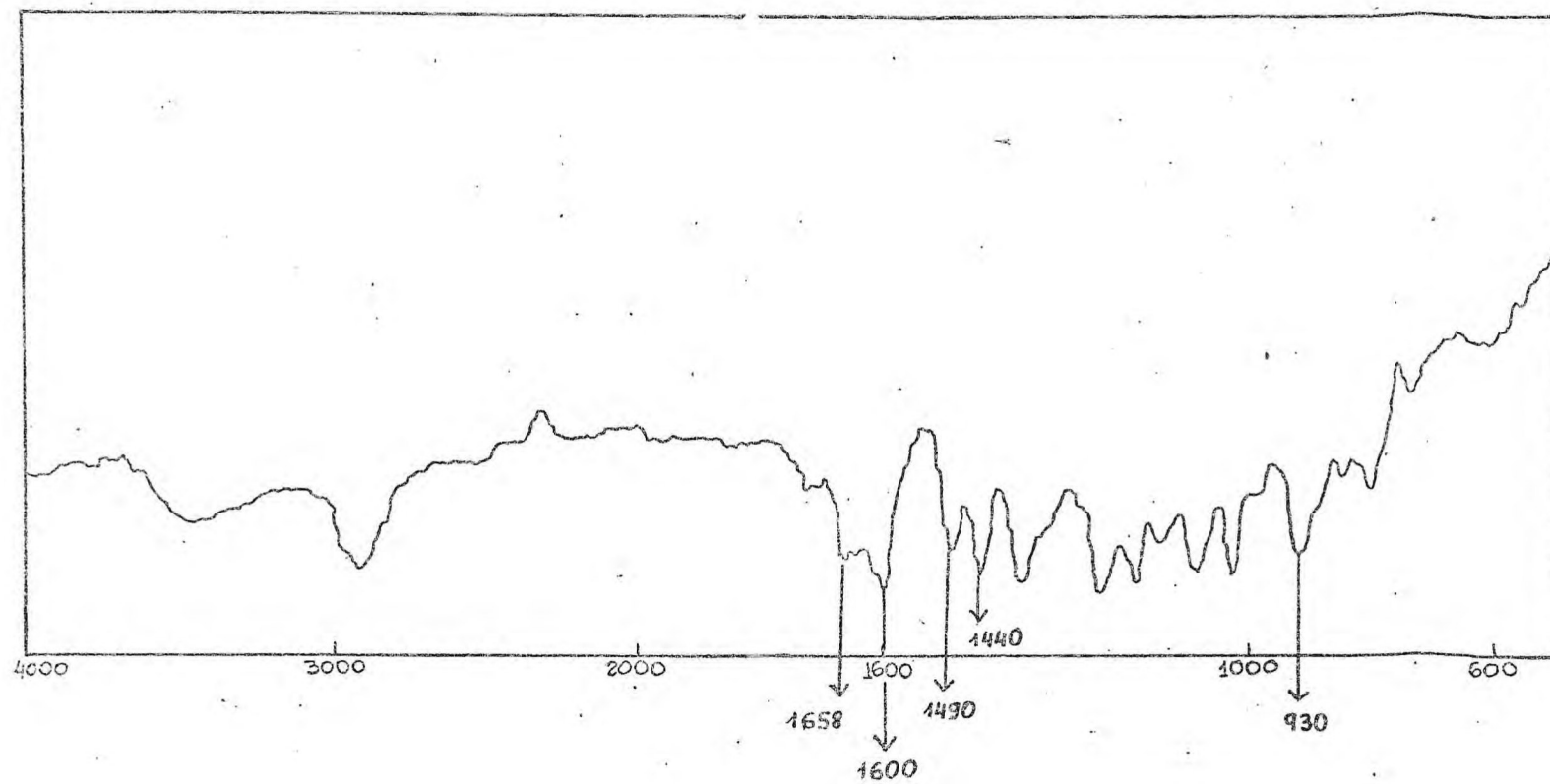
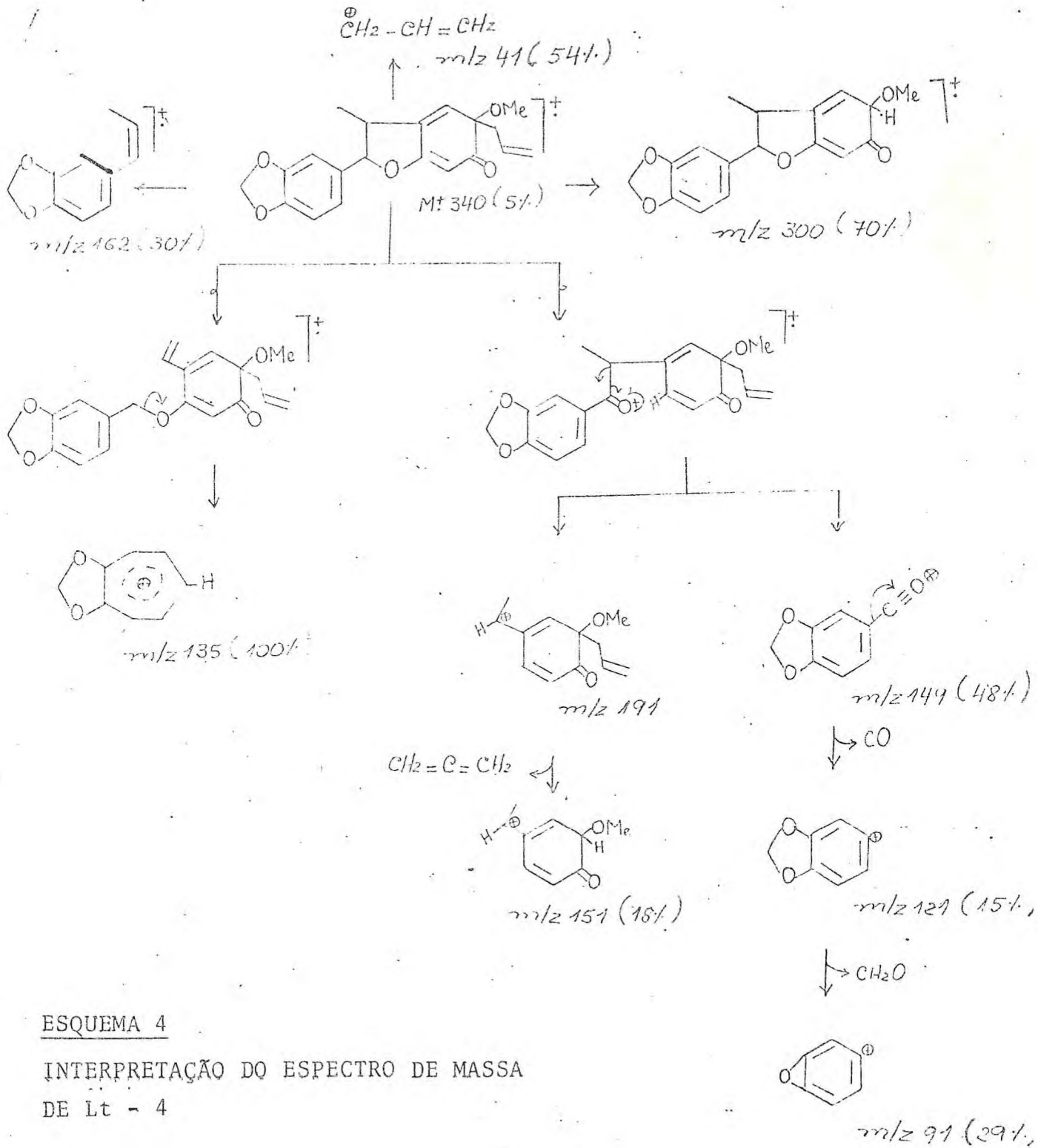


Fig. 15 - Espectro no IV de Lt - 4, filme



ESQUEMA 4

INTERPRETAÇÃO DO ESPECTRO DE MASSA

DE Lt - 4



Lt - 5

Informações da literatura (22,23), indicam que as neolignananas biciclo - [ 3, 2, 1 ] - octânicas são constituídas de duas unidades  $C_6 - C_3$ ; uma delas, sendo representada por  $Ar - CH - CH - CH_3$  e a outra por um grupo alila ( $-CH_2 - CH = CH_2$ ) ligado a um hexanel alifático.

A unidade aromática de  $C_6 - C_3$  de Lt - 5, deduzida a partir das absorções no IV (Fig. 18) em 1637, 1483 e 1440  $cm^{-1}$ , foi também reconhecida através dos dados fornecidos pela interpretação do espectro de massa (Esquema 5) e de  $RMN^1H$  a 100 MHz (Fig. 17). O aparecimento do pico  $m/z$  162 daltons foi correlacionado com a unidade (II), uma vez que a presença do grupo piperonila ficou deduzida pelas bandas simples em 7,04 e 6,72  $\delta$  correspondente a três prótons - aromáticos e em 5,94  $\delta$ , representando um grupo metilenodioxido.

O espectro na região de UV (Fig. 19) mostrou-se também compatível com a existência da parte aromática e a presença de um sistema carbonílico  $\alpha, \beta$  - insaturado através das bandas de absorção em 234 e 270 nm.

A reunião dos dados discutidos até agora, permitiu propor a sub-estrutura (IX) como a unidade  $Ar - CH - CH - CH_3$  na molécula de Lt - 5.

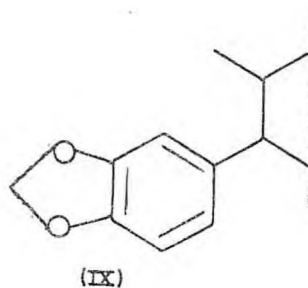
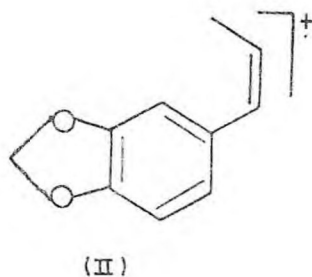




TABELA 7

Deslocamentos químicos, em ppm( $\delta$ ), correspondente aos carbonos tri, di, mono e não protonados de Lt-5 ( $\text{CDCl}_3$ ) comparados com aqueles da literatura (24).

CARBONOS	Lt - 5	LITERATURA
C - 1	131,1	131,0
C - 2	107,7	107,7
C - 3	147,6	147,5
C - 4	147,6	146,5
C - 5	110,8	110,6
C - 6	122,9	119,5
C - 7	57,5	57,5
C - 8	48,6	49,4
C - 9	13,9	13,9
C - 1'	52,0	50,8
C - 2'	79,1	77,6
C - 3'	90,4	90,2
C - 4'	193,0	193,6
C - 5'	147,1	152,1
C - 6'	123,9	124,1
C - 7'	36,4	37,1
C - 8'	134,4	133,9
C - 9'	118,0	118,6

A análise detalhada do espectro de RMN<sup>1</sup>H a 100 MHz (Fig. 17) forneceu dados adicionais nas investigações sobre esta unidade estrutural.

1. Banda dupla em 0,87  $\delta$  ( $J = 6,0$  Hz), referente aos prótons metílicos do carbono - 9.

2. Banda múltipla entre 2,30 - 2,80  $\delta$  correspondente aos hidrogênios dos átomos de carbono 7 e 8.

Estabelecida a estrutura parcial (IX) ( $C_{10}H_{10}O_2$ ), para a unidade aromática, a outra unidade  $C_6 - C_3$  ( $C_{10}H_{12}O_4$ ) passou a ser considerada. Os deslocamentos químicos dos átomos de carbono desta unidade estão enunciados na Tabela (8).

TABELA 8

Deslocamentos químicos, em ppm ( $\delta$ ), para a parte C<sub>6</sub> - C<sub>3</sub> não aromática de Lt - 5 (CDCl<sub>3</sub>).

CARBONOS	Lt - 5	LITERATURA
C - 1'	52,0	50,8
C - 2'	79,1	77,6
C - 3'	90,4	90,2
C - 4'	193,0	193,6
C - 5'	147,1	152,1
C - 6'	123,9	124,1
C - 7'	36,4	37,1
C - 8'	134,4	133,9
C - 9'	118,0	118,6
OMe - 3'	54,6	54,8
OMe - 5'	-	55,5
OAc	-	169,1

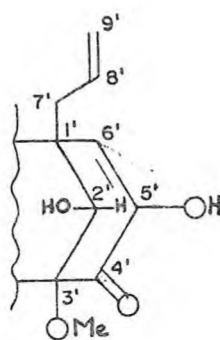
O espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  a 100 MHz (Fig. 17), permitiu a correlação de todas as bandas com os prótons correspondentes. Desta maneira, o grupo alila foi estabelecido através das bandas múltiplas nas regiões de 2,30 - 2,80  $\delta$  ( $-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ ), de 5,00 - 5,30 ( $-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ ) e em 5,68 - 6,12  $\delta$  ( $\text{CH}_2 - \text{CH}$ ). Todas estas absorções mostraram-se interpretadas corretamente, uma vez que a banda referente ao próton vinílico, após hidrogenação da dupla ligação (Fig. 20), sofreu um deslocamento diamagnético aparecendo como uma banda múltipla em 1,52 - 1,63  $\delta$ . O novo grupo  $\text{CH}_3$ , formado no derivado hidrogenado deu origem a uma banda tríplice a 0,98  $\delta$ . As outras bandas não sofreram mudança de posição no espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  do hidrogenado (Fig. 20).

A ocorrência de uma banda de absorção entre 3340 e 3460  $\text{cm}^{-1}$  no IV (Fig. 18) sugere a presença de grupos hidroxila na molécula em estudo. Adição de  $\text{D}_2\text{O}$  mostrou simplificação no espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  (Fig. 21) o que confirma a presença de OH na molécula. Os deslocamentos químicos de dois carbonos  $\text{sp}^2$  147,1 e 123,9 confirmam os dados de IV e UV da existência de um sistema carbonílico  $\alpha, \beta$  - insaturado em hexanel, indicando oxidação no C - 4' (24). A absorção forte em 1670  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de IV (Fig. 18) apoia esta conclusão, bem como a absorção em 193,0  $\delta$ , Tabela (7).

Os prótons H - 2' e H - 6' aparecem no espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  (Fig. 17) como um sinal simples à 4,08 e 6,07  $\delta$  respectivamente.

Com base nestas observações, tornou-se possível postu

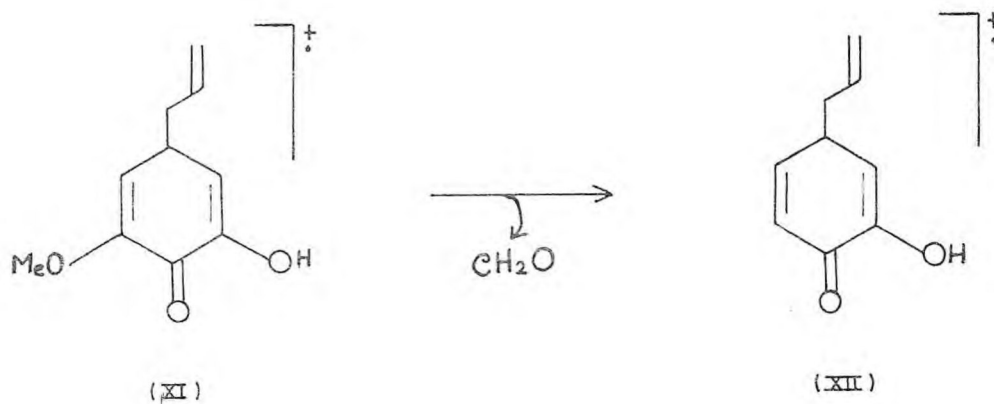
lar a estrutura parcial (X) para a unidade  $C_6 - C_3$  não aromáticas de Lt - 5.



(X)

A posição de absorção da metoxila em 3,26  $\delta$  permitiu estabelecer sua posição em carbono  $sp^3$ , o que é condizente com a banda em 90,4  $\delta$  referente a carbono ligado a oxigênio no espectro de RMN $^{13}C$  (Fig. 22).

A presença no espectro de massa (Esquema - 5) dos picos em  $m/z$  180 (24%) e  $m/z$  (25%), correspondentes aos fragmentos (XI e XII) reforça os argumentos discutidos.



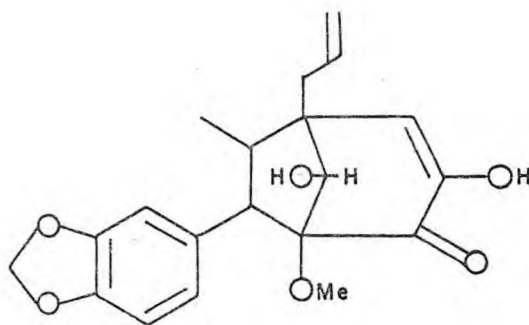
(XI)

(XII)



Em face dos dados até aqui discutidos, foi proposta para Lt-5 a estrutura (XIII).

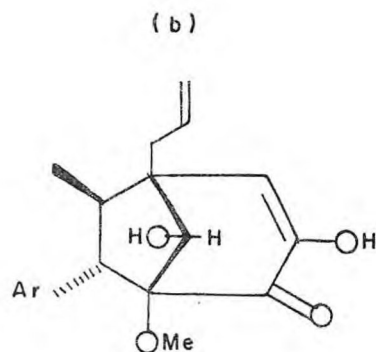
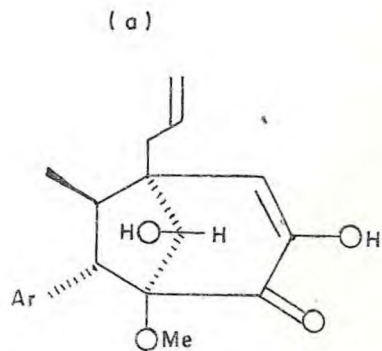
Lt - 5



(XIII)

Determinação Configuracional de Lt - 5

Existem duas alternativas quanto à estereoquímica de Lt - 5, a e b. Na configuração a, o grupo  $\text{CH}_3$  - 9 encontra-se endo-orientado e na b, exo-orientado.



A análise dos dados espectrométricos de  $\text{RMN}^1\text{H}$  e  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  permitiu estabelecer que Lt - 5 possui as características configuracionais da formulação a.

Com o objetivo de confirmar a estrutura deduzida, estes dados foram comparados com os de outra substância, denominada (1R, 5S, 6R, 7S, 8S) - 8 - acetoxi - 5 - alil - 6 metil - 1,3 dimetoxi - 7(3',4' - metilendioxifenil) - biciclo - [ 3,2,1 ]-oct - 3 - en - 2 - ona(B - 4) (24), isolada da espécie vegetal Licaria armeniace (Ness) Kosterm. a qual possui características configuracionais idênticas ao constituinte Lt - 5, de acordo com as informações que seguem:

1. A posição de absorção do próton H - 6' (5,60  $\delta$ ) em B - 4 é correspondente aquela encontrada em Lt - 5 (6,07  $\delta$ ) o que conduz a um grupo  $\text{CH}_3$  endo - orientado. Observa-se que substâncias com este tipo de estereoquímica possuem posição de absorção do próton H - 6' em campo mais alto do que aqueles com estereoquímica exo - orientado.

2. Os prótons metílicos do  $\text{CH}_3$  - 9 em Lt - 5 absorvem em 0,87  $\delta$  (d, J = 6,00 Hz), o que se coaduna com a estereoquímica endo, uma vez que, naquelas neolignanas de configuração oposta (exo) estes prótons absorvem em um campo mais baixo (1,20 - 1,23  $\delta$ ).

O espectro de  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  de Lt - 5 forneceu as seguintes informações:

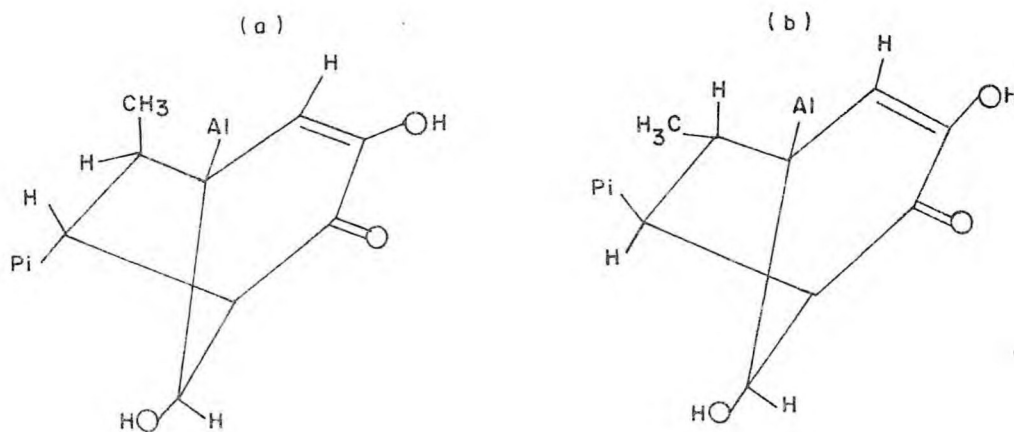
1. A posição de absorção do C - 9 (13,9  $\delta$ ) ocorre em

campo muito mais alto do que em substâncias com configuração oposta. Desta maneira, o  $\text{CH}_3$ -9 em Lt - 5 deve ocupar posição endo (a).

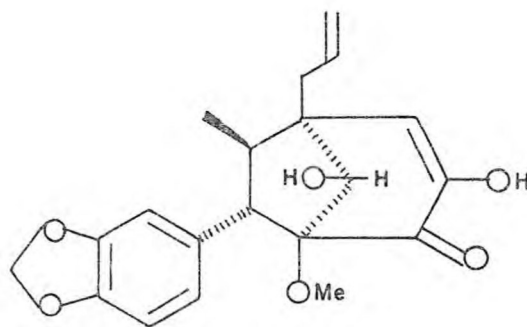
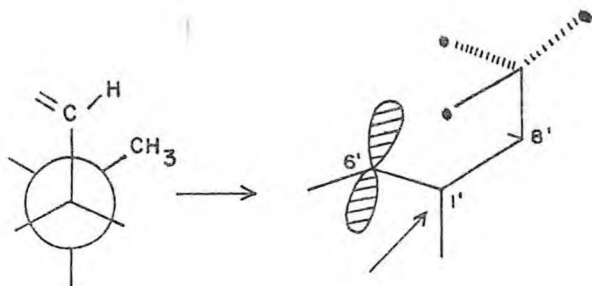
2. O C - 6' em Lt - 5 absorve em 123,9 $\delta$ , ou seja, em um campo bem mais alto do que aquele observado em neolignanas de configuração exo.

Estes fatos podem ser explicados através do efeito  $\gamma$  exercido por C - 6' no C - 9. A construção de um modelo do tipo estrutural a (endo) revela que o C - 9 e o C - 6' estão espacialmente próximos, o que não ocorre com o tipo estrutural b, (exo).

As forças repulsivas entre estes átomos (C - 9 e C-6') vão produzir uma perturbação estérica de maneira que ocorre um movimento de carga de uma extremidade a outra na direção da ligação C - 6'  $\longrightarrow$  C - 9.



Esta expansão de orbitais aumenta a proteção sobre o átomo de C - 9; ocorre em átomos que tem orientação  $\gamma$  gauche (XIV).



(XIII)



TABELA 9

Dados de RMN<sup>1</sup>H (100 MHz,  $\delta$ ) de Lt-5 comparados com aqueles da literatura (24)

PRÓTONS	Lt - 5			LITERATURA (60-MHz)		
	$\delta$	FEIÇÃO	J(Hz)	$\delta$	FEIÇÃO	J(Hz)
Ar H-2	7,04	bs	-	6,95	bs	-
Ar H-5,6	6,72	bs	-	6,70	bs	-
H - 6'	6,08	bs	-	5,60	bs	-
OCH <sub>2</sub> O	5,94	bs	-	6,00	bs	-
CH <sub>2</sub> -CH = CH <sub>2</sub>	5,68-6,12	bm	-	5,50-6,10	bm	-
CH <sub>2</sub> -CH = CH <sub>2</sub>	5,00-5,12	bm	-	4,95-5,10	bm	-
H - 2'	4,00			5,37	bs	-
OCH <sub>3</sub> - 5'	-			3,90	bs	-
OCH <sub>3</sub> - 3'	3,26			3,20	bs	-
OAC - 2'	-			2,30	bs	-
CH <sub>2</sub> -CH, H-7, H-8	2,30-2,80	bm	-	2,20-2,80	bm	-
CH <sub>3</sub> - 9	0,87	bd	6,0	0,74	bd	7,0



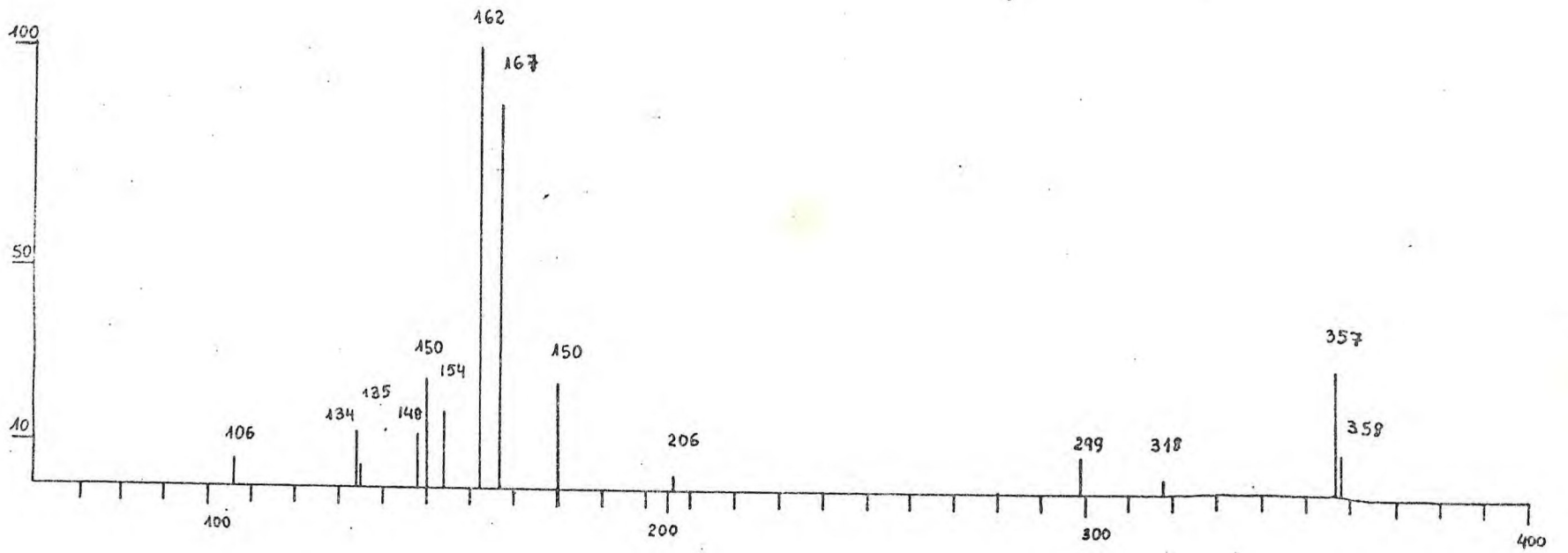


Fig. 16 - Espectro de massa de Lt - 5

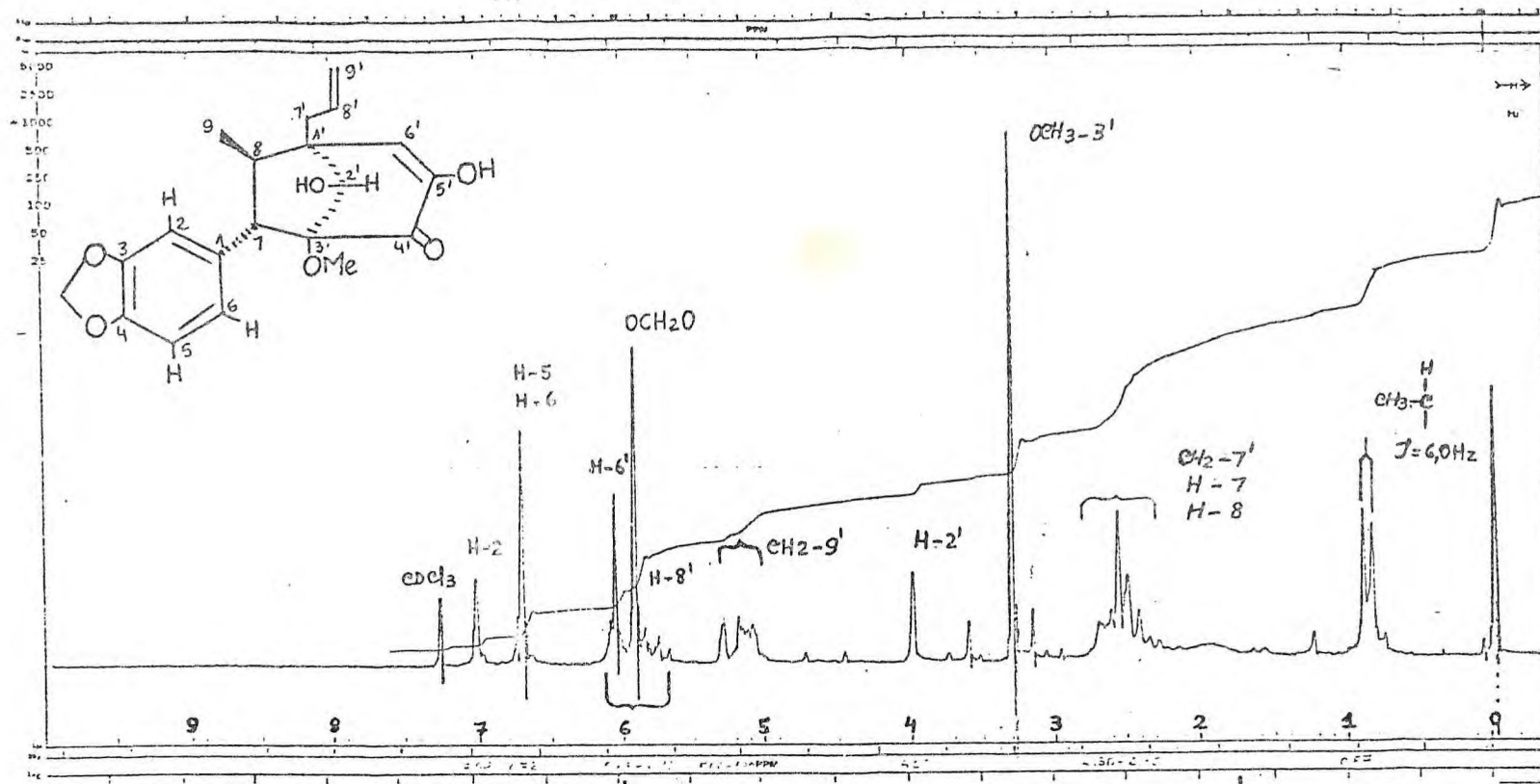


Fig.17 - Espectro de RMN<sup>1</sup>H de Lt - 5 (100 MHz) em CDCl<sub>3</sub>

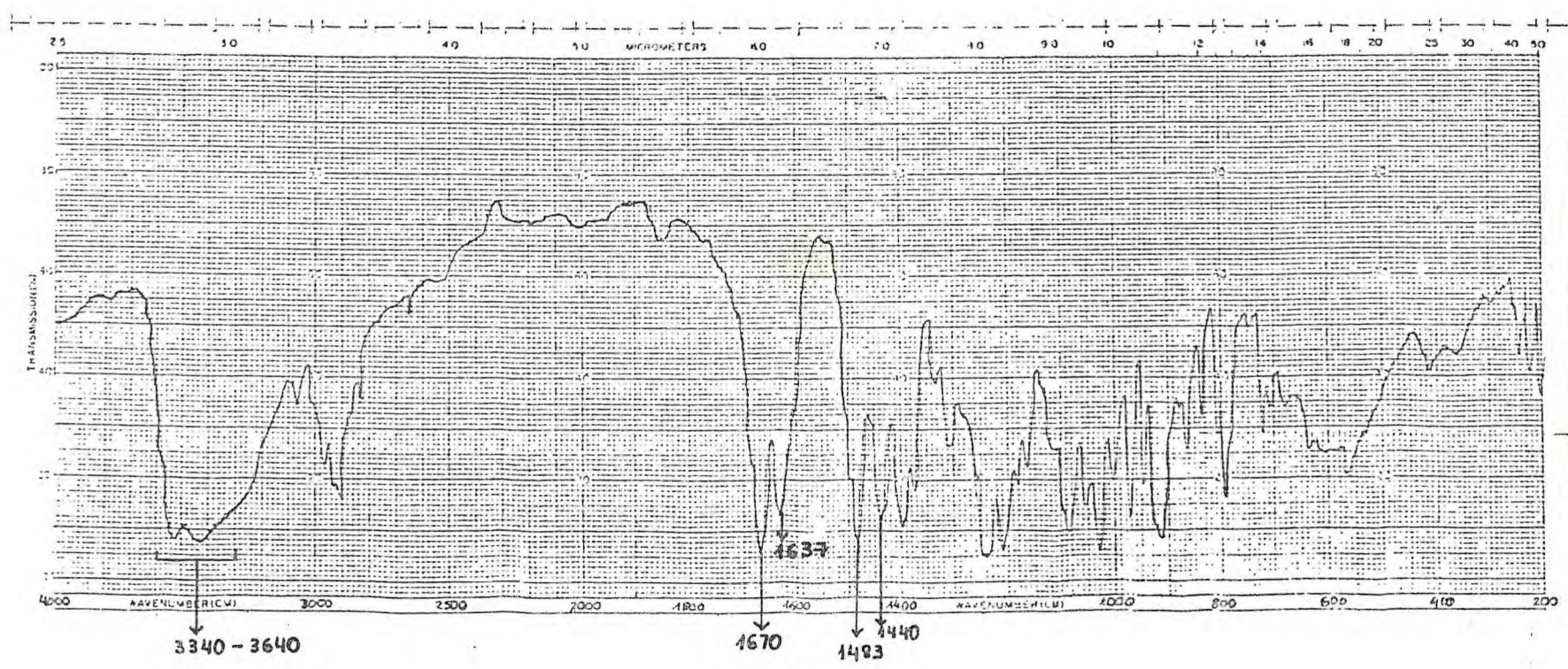


Fig. 18 - Espectro no IV de Lt - 5, filme



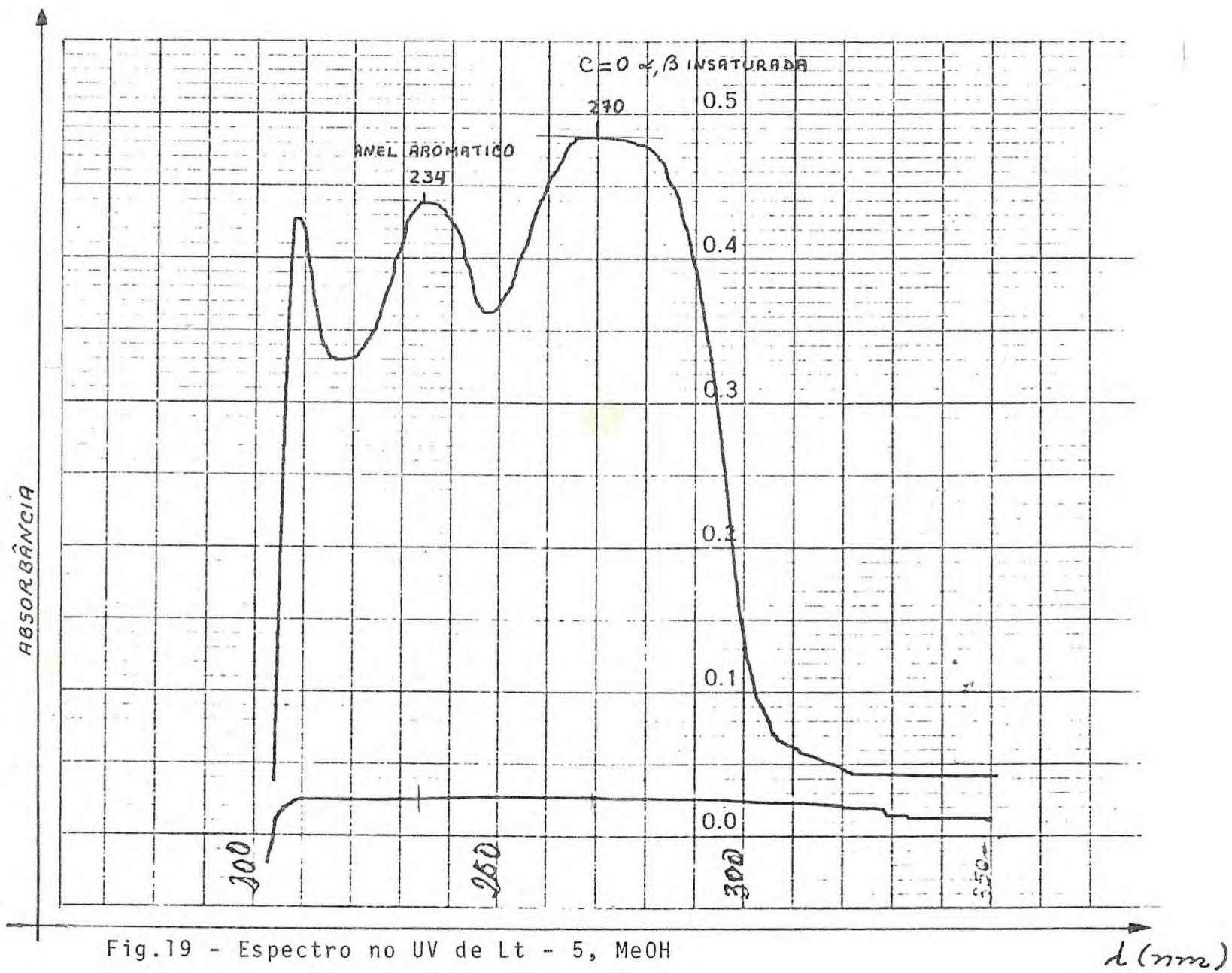


Fig.19 - Espectro no UV de Lt - 5, MeOH

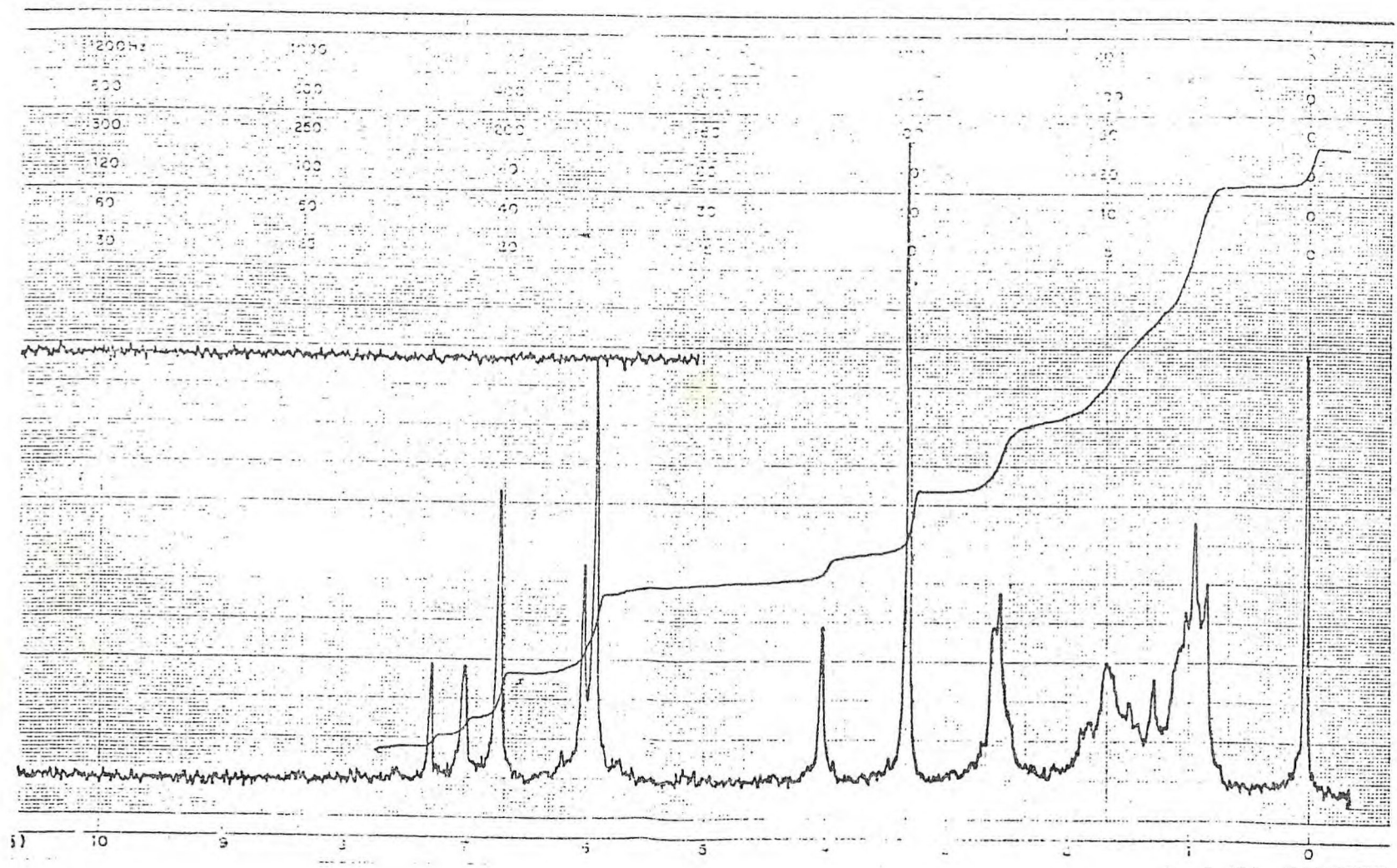
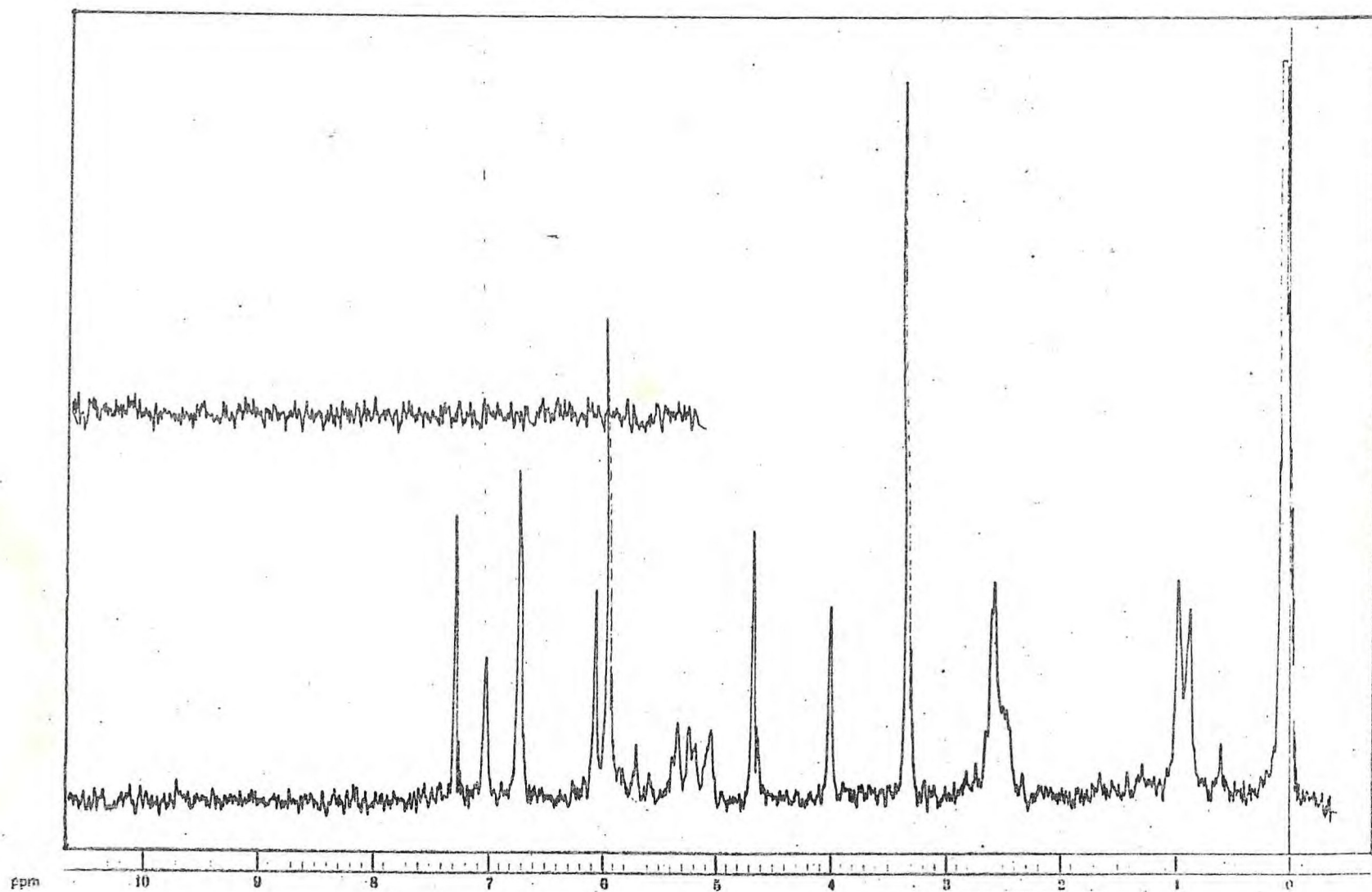


Fig. 20 - Espectro de RMN<sup>1</sup>H do derivado hidrogenado de Lt - 5 (60 MHz) em CDCl<sub>3</sub>





- Fig.21 - Espectro de RMN<sup>1</sup>H de Lt - 5 (60 MHz) em CDCl<sub>3</sub> + D<sub>2</sub>O

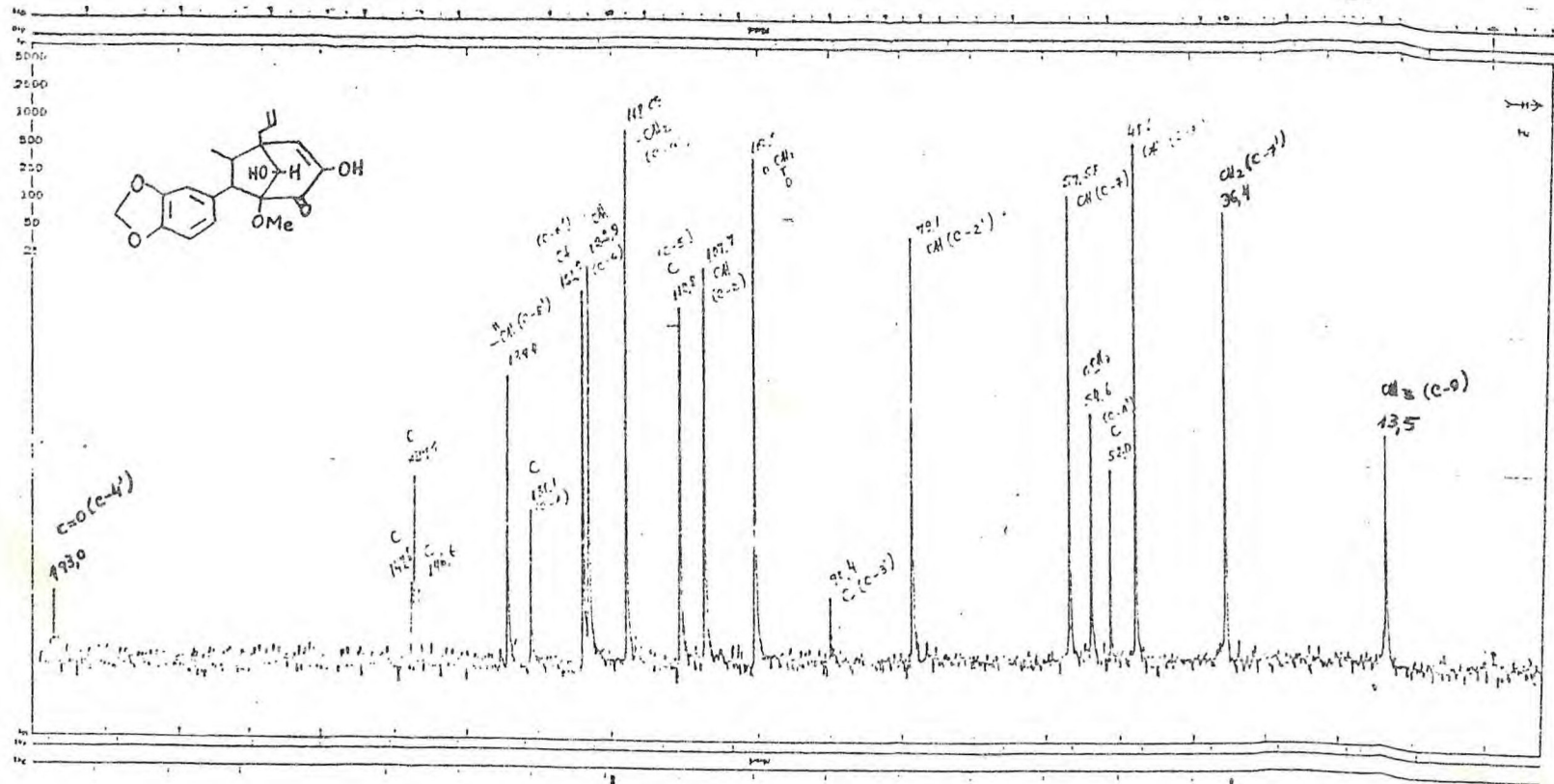


Fig. 22 - Espectro de RMN<sup>13</sup>C de Lt - 5 em CDCl<sub>3</sub>

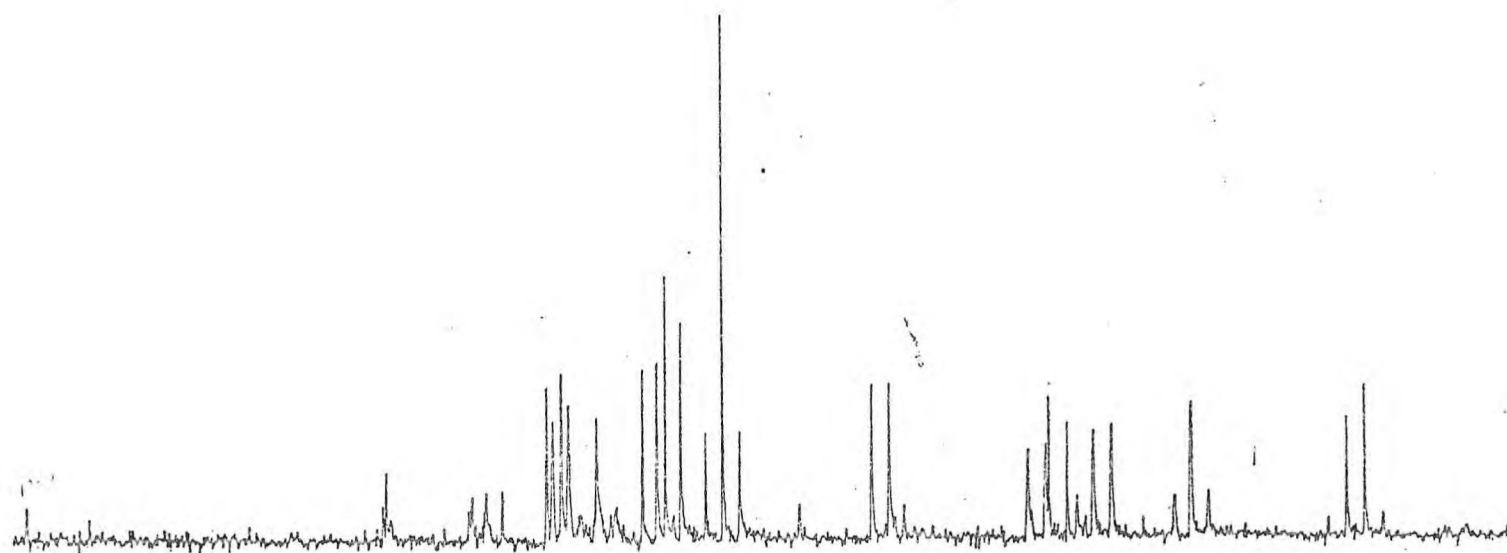
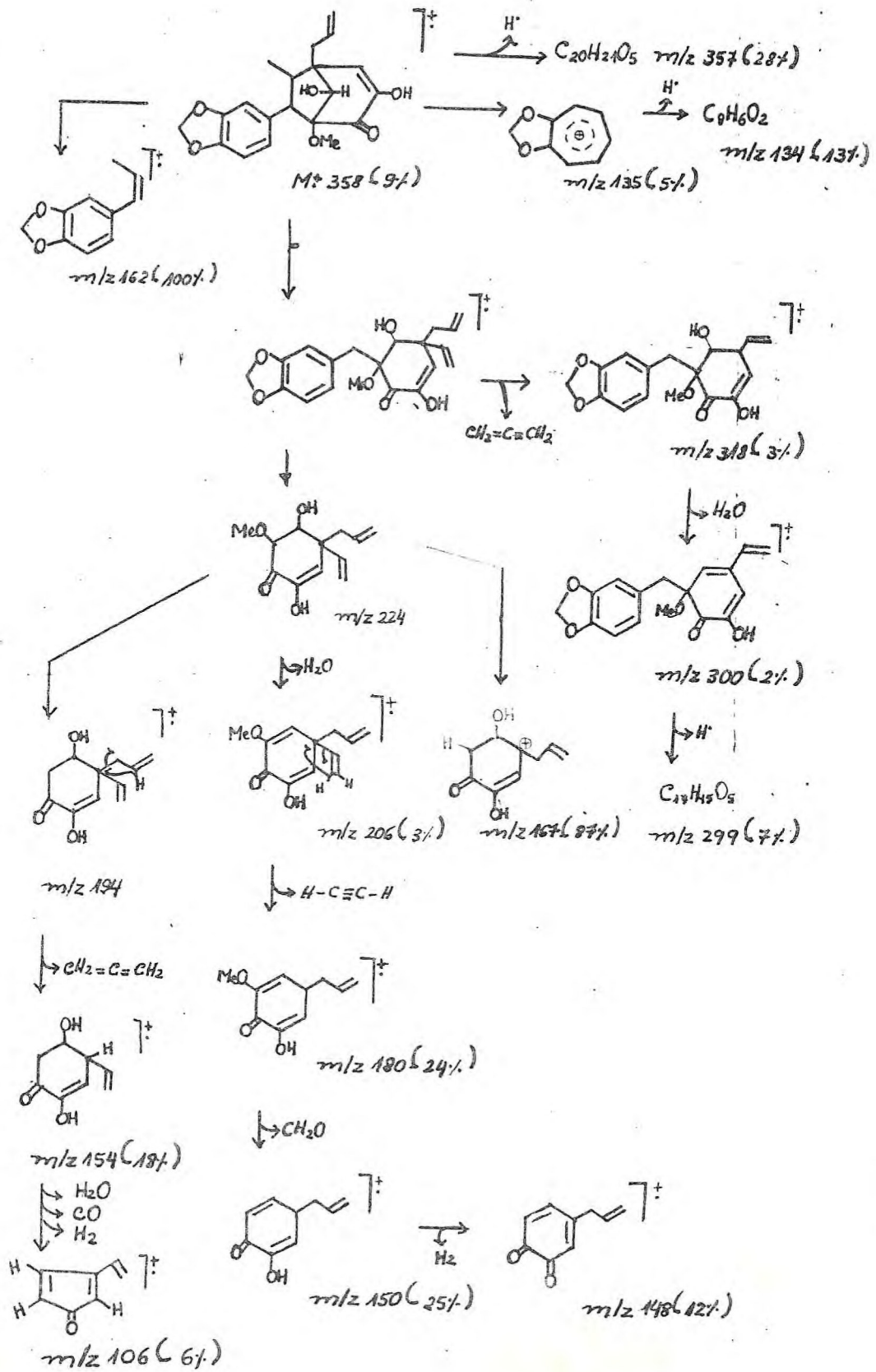


Fig. 23 - Espectro de RMN<sup>13</sup>C de Lt - 5 com acoplamento residual (SFORD) em CDCl<sub>3</sub>



ESQUEMA 5

Interpretação do espectro de massa de Lt - 5



O espectro de IV de Lt - 6 (Fig. 24), apresenta bandas de absorção que sugerem a existência de grupos hidroxila ( $3500\text{cm}^{-1}$ ), carbonila ( $1710\text{cm}^{-1}$ ) e de anel aromático ( $1605, 1480, 1440\text{cm}^{-1}$ ).

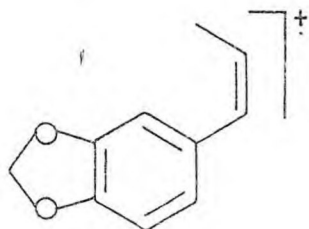
Os dados fornecidos pelos espectros no IV (Fig. 240),  $\text{RMN}^1\text{H}$  (Fig. 25) e de massa (Fig. 26) ( $M^+ 360$ ) comparados com aqueles já descritos na literatura (18,22) permitiram classificar esta substância como uma neolignana biciclooctânica com fórmula molecular  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$ .

A presença de um grupo metoxila ligada a um carbono  $\text{sp}^3$  foi revelada pelo deslocamento químico da banda simples ( $3,30\delta$ ) no espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  (Fig. 25). As hidroxilas foram localizadas em função álcool secundário aparecendo na região de  $2,40$  a  $2,72\delta$  uma vez que pela adição de  $\text{D}_2\text{O}$  foi observada uma simplificação da largura da banda múltipla que está situada naquela região. (Fig. 27).

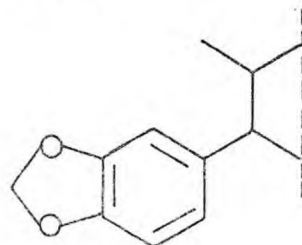
Dando prosseguimento à análise do espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  a  $100\text{MHz}$ , observa-se bandas que foram atribuídas a um grupo metileno-dioxi ( $5,90\delta$ , banda simples) e a três prótons aromáticos ( $6,81$ ,  $6,70\delta$ , bandas simples: H - 2 e H - 5, H - 6 respectivamente). Os prótons vinílicos são caracterizados por bandas múltiplas em  $5,80 - 6,22$  ( $-\text{CH} = \text{CH}_2$ ) e  $5,01 - 5,18\delta$  ( $-\text{CH} = \text{CH}_2$ ). As duas bandas duplas em  $2,08\delta$  de constantes  $J = 13,0$  e  $9,0\text{Hz}$  foram atribuídas aos prótons alílicos ( $-\text{CH}_2 - \text{CH}$ ). Os sinais simples a  $4,40$  e  $4,12\delta$  correspondem aos prótons oximetínicos, H-4' e H-2'.



A existência de um pico a 162 daltons, relacionado ao fragmento (II) como já visto em neolignaninas (9, 10), evidencia a presença da unidade (IX) na molécula de Lt-6.



(II)



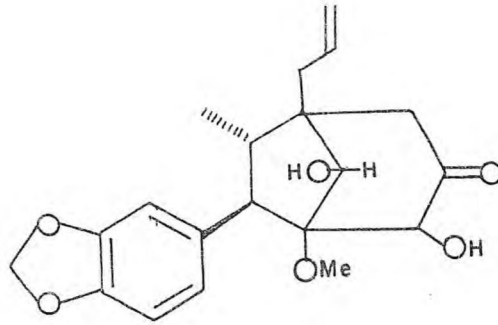
(IX)

No espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  de Lt - 6 está ainda perfeitamente evidenciada a presença de um grupo  $\text{CH}_3$  ligado a um CH ( $0,80 \delta$ , banda dupla,  $J = 6,0 \text{ Hz}$ ), ficando assim estabelecida a unidade aromática  $\text{C}_6 - \text{C}_3$  deste composto em estudo.

As absorções correspondentes aos prótons metínicos H-7 e H - 8 estão contidas na região de  $2,40 - 2,72 \delta$ . Os hidrogênios metilênicos em posição  $\alpha$  à carbonila, também se encontram nesta região.

A semelhança dos dados de  $\text{RMN}^1\text{H}$  de Lt - 6 (Fig. 25) com Canelina C, (26, 27), levou a concluir sobre a identidade das duas substâncias.

A interpretação do espectro de massa (Esquema 6), também concorda com a estrutura (XV), para Lt - 6.

Lt - 6

(XV)

TABELA 10

Dados de RMN<sup>1</sup>H a 100 MHz (CDCl<sub>3</sub>, δ) de Lt-6 comparados com aqueles da literatura (26,27)

PRÓTONS	Lt - 6			LITERATURA		
	δ	FEIÇÃO	- J (Hz)	δ	FEIÇÃO	J (Hz)
H - 2	6,92	bs	-	6,88	bs	-
H-5, H-6	6,70	bs	-	6,63	bs	-
-OCH <sub>2</sub> O	5,90	bs	-	5,85-5,96	bm	-
CH <sub>2</sub> -CH = CH <sub>2</sub>	5,80-6,22	bm	-	5,78-5,98	bm	-
CH <sub>2</sub> -CH = CH <sub>2</sub>	5,00-5,28	bm	-	5,05-5,17	bm	-
H - 4'	4,40	bs	-	4,37	bs	-
H - 2'	4,12	bs	-	4,10	bs	-
OCH <sub>3</sub> -3'	3,30	bs	-	3,28	bs	-
H-7, H-8 e H-6'	2,40-2,72	bm	-	2,40-2,63	bm	-
CH <sub>2</sub> -CH = CH <sub>2</sub>	2,06	2bd	9,0 e 13,0	2,06	2bd	9,0 e 13,0
CH <sub>3</sub> - 9	0,80	bd	7,0	0,77	bd	7,0

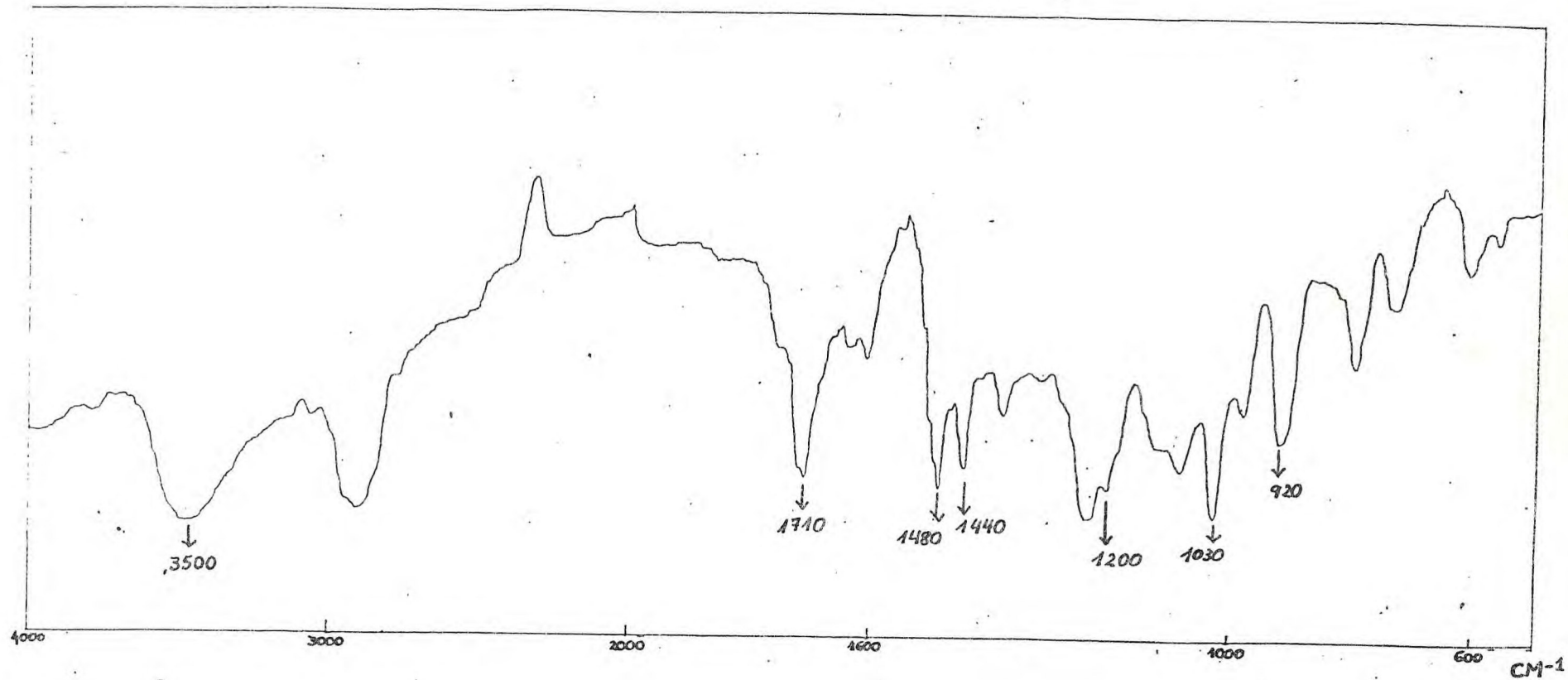


Fig. 24 - Espectro no IV de Lt - 6, filme



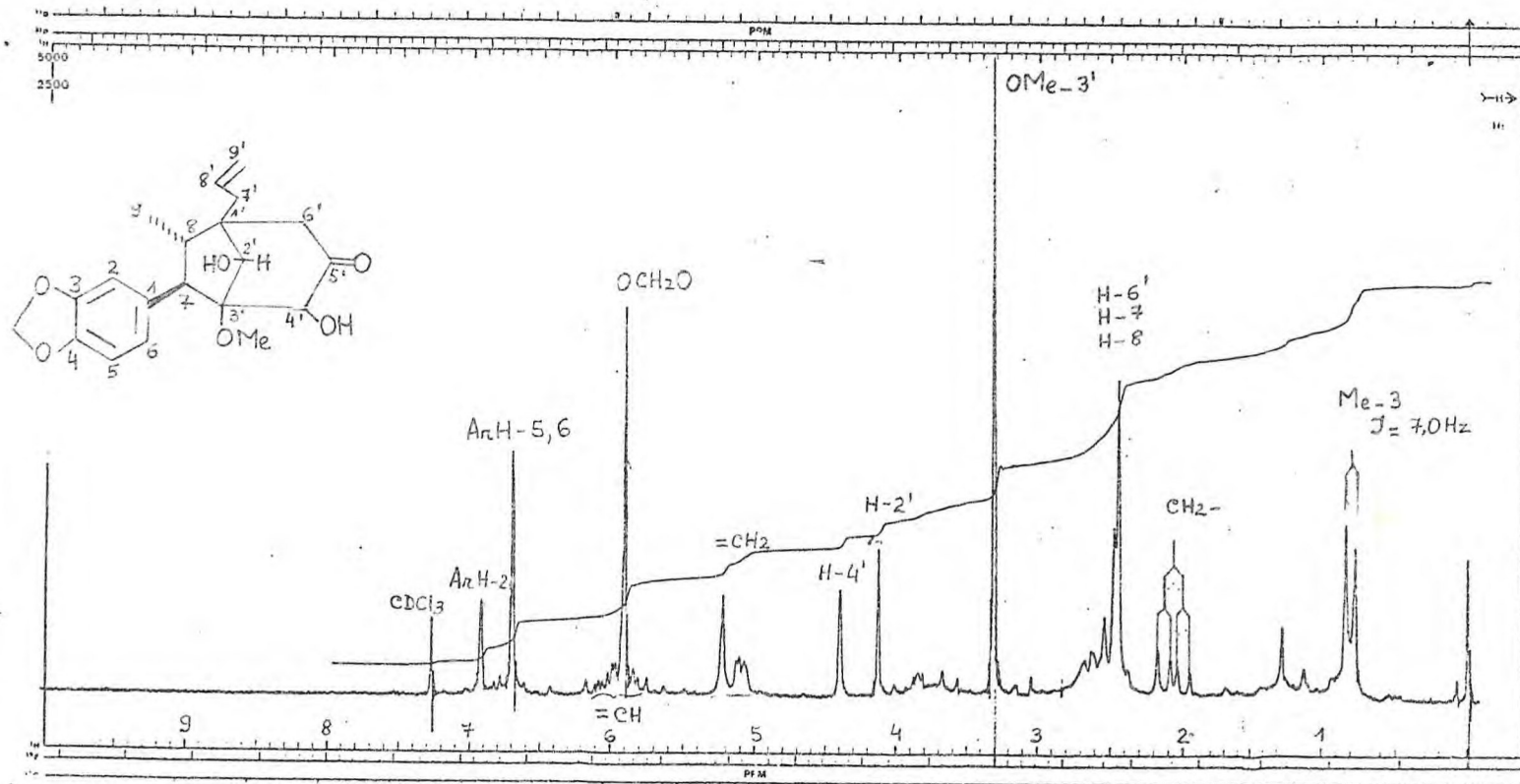


Fig. 25 - Espectro de RMN<sup>1</sup>H de Lt - 6 (100 MHz) em CDCl<sub>3</sub>

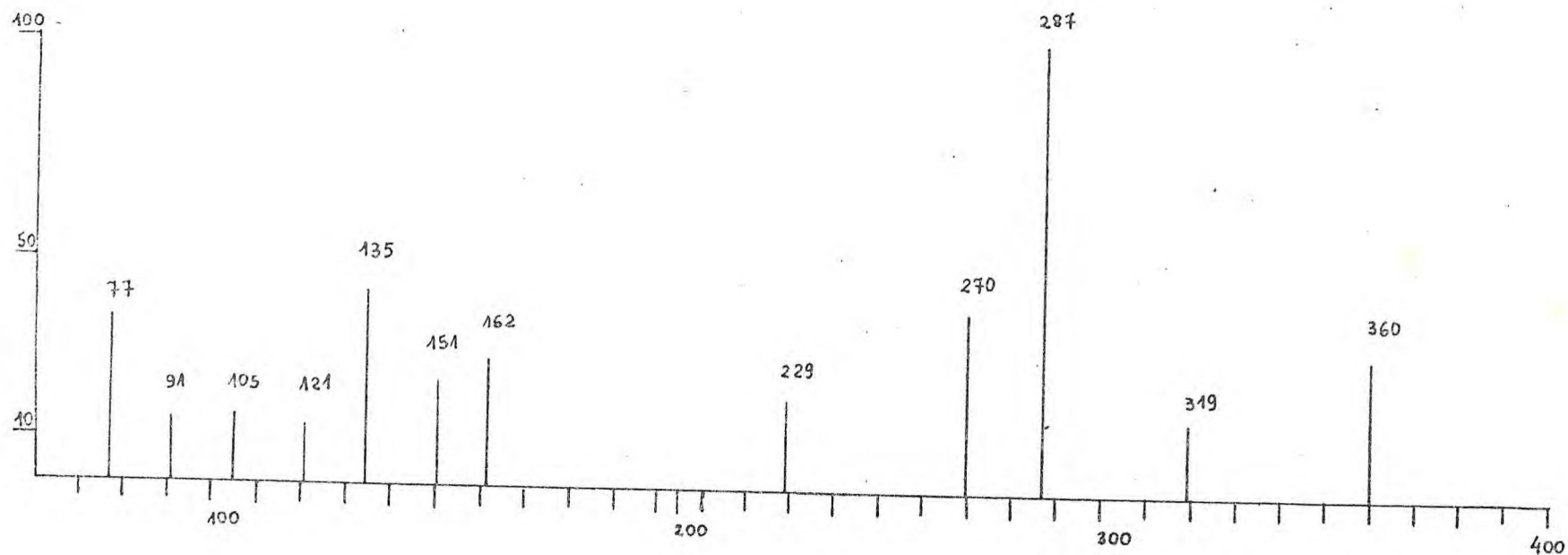


Fig. 26 - Espectro de massa de Lt - 6

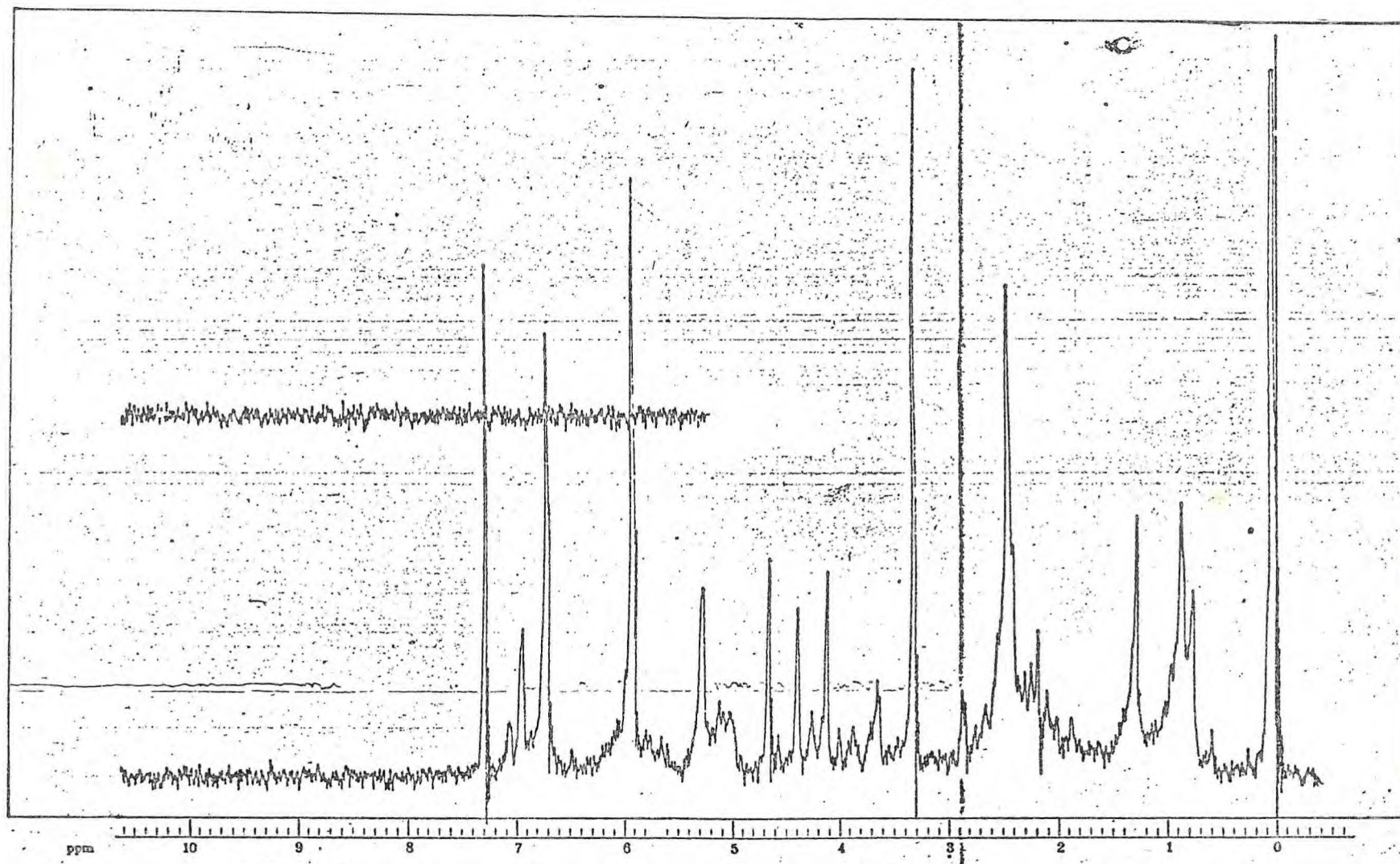
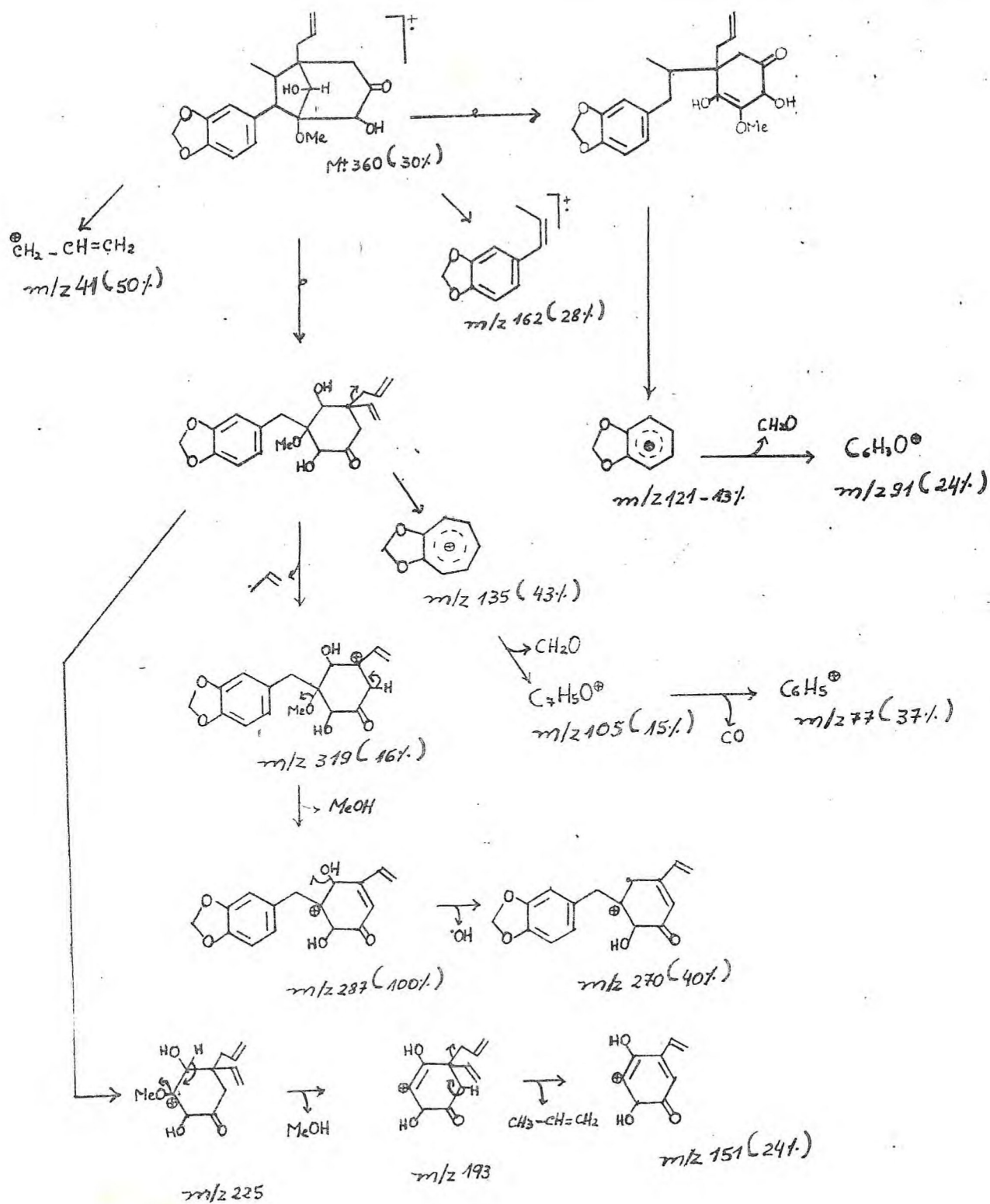


Fig. 27 - Espectro de RMN<sup>1</sup>H de Lt - 6 (60 MHz) em CDCl<sub>3</sub> + D<sub>2</sub>O

ESQUEMA 6 - Interpretação do espectro de massa de Lt - 6

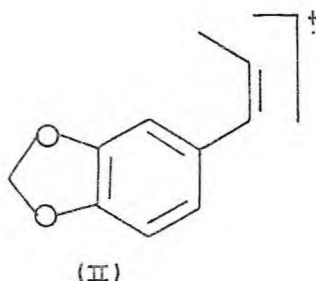




Lt - 7

A parte aromática de Lt - 7, sugerida pelas absorções no IV (Fig. 28) em 1600, 1480 e 1440  $\text{cm}^{-1}$ , possui apenas como substituinte o grupo metilenodioxi, representado no espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  a 100 MHz (Fig. 29) por uma banda simples em 5,90 $\delta$  e três prótons aromáticos representados por uma banda simples em 6,72 $\delta$ .

Esta proposição foi confirmada pela interpretação do espectro de massa (Esquema 7), devido à presença do pico em 162 daltons, sugerindo a existência do fragmento (II) na corrente iônica.



Confirmação adicional da presença desta unidade estrutural foi feita através do espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  (Fig. 29) o qual apresenta:

Bandas duplas em 0,50 $\delta$  ( $J = 6,0 \text{ Hz}$ ) e 1,24 $\delta$  ( $J = 7,0 \text{ Hz}$ ) correspondentes aos grupos  $\text{CH}_3$  ligado a CH em posição cis e trans respectivamente, uma vez que Lt - 7 mostrou ser uma mistura de isômeros.

Banda múltipla na região entre 2,80 - 3,10 $\delta$  correspondente ao H - 3.

Banda múltipla na região entre 4,80 - 5,20  $\delta$  correspondente ao H - 2.

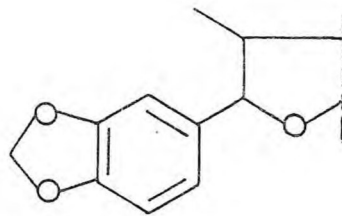
Desta maneira, os dados até aqui evidenciados comprovam a presença da unidade (III) na molécula de Lt - 7.

Estabelecida a estrutura parcial  $C_{10}H_{10}O_3$  para a unidade aromática, surgiu a fórmula  $C_{10}H_{10}O_2$  para a outra unidade  $C_6-C_3$ .

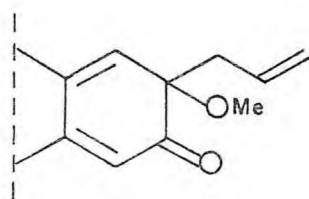
A presença do grupo alila foi caracterizada através do aparecimento de bandas múltiplas nas regiões de 5,40 - 5,80  $\delta$  (=CH-) e 4,80 - 5,20  $\delta$  (=CH<sub>2</sub>) no espectro de RMN<sup>1</sup>H. A multiplicidade da banda do hidrogênio vinílico concorda plenamente com a vizinhança do grupo metilênico, cuja absorção aparece em 2,40  $\delta$  (J = 6,0 Hz). Este deslocamento químico e a duplicidade da banda sugerem que o grupo alila esteja ligado em C sp<sup>3</sup> (quaternário). O grupo metoxila aparece em 3,00  $\delta$  comprovando que este substituinte não está ligado ao anel aromático.

O espectro na região do IV (Fig. 28) de Lt - 7 mostra absorção em 1675 cm<sup>-1</sup>, sugerindo a presença de carbonila  $\alpha, \beta$  - insaturada (14).

De acordo com os dados até agora discutidos, permitiu-se propor a estrutura (XVI) para a unidade  $C_6 - C_3$  não aromática da Lt - 7.



(III)



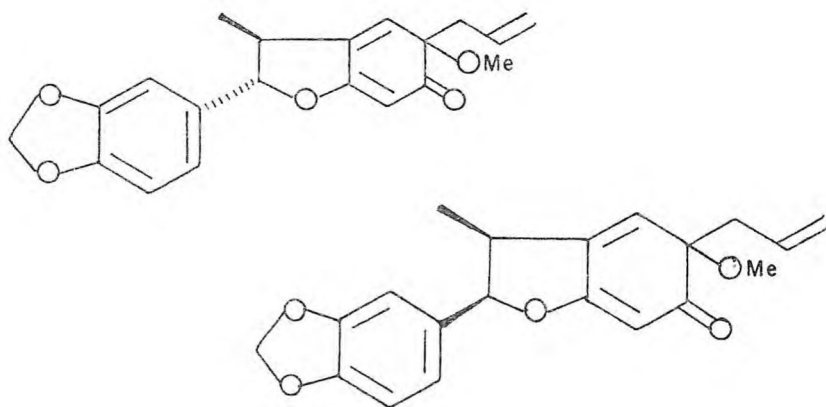
(XVI)

A banda dupla em 6,04  $\delta$  correspondem a H - 4, que man têm um acoplamento à longa distância com o próton do carbono-3, enquanto que o H - 7 aparece em um campo mais alto (5,26  $\delta$  banda simples).

Os dados obtidos pela análise dos espectros de  $\text{RMN}^1\text{H}$  de Lt - 7 e Lt - 4, permitem tecer as seguintes considerações sobre a estereoquímica dessas substâncias: o espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  de Lt - 7 mostra um sinal duplo em 1,24  $\delta$  ( $J = 7,0$  Hz) correspondente ao grupo  $\text{CH}_3$  ligado a CH em posição relativa trans de maneira idêntica a Lt - 4. Além deste sinal, este espectro apresenta próximo a esta região, outra banda dupla a 0,50  $\delta$  ( $J = 6,0$  Hz), que corresponde aos prótons do grupo metil ligado ao C - 3 em posição relativa cis.

Em função dos dados discutidos, foi possível identificar Lt - 7 como uma mistura de isômeros cis e trans, sendo este último a própria Lt - 4.

Lt - 7



(XVII)



TABELA 11

Dados de RMN<sup>1</sup>H a 60 MHz (CDCl<sub>3</sub>δ) de Lt-7 comparados com aqueles da literatura (20,21)

PRÓTONS	Lt - 7			LITERATURA		
	δ	FEIÇÃO	J(Hz)	δ	FEIÇÃO	J(Hz)
Ar-H - 2', 3', 6'	6,72	bs	-	6,86	bs	-
H - 4	6,04	bd	-	6,23	bd	3,0
-OCH <sub>2</sub> - 0	5,90	bs	-	6,01	bs	-
CH <sub>2</sub> -CH = CH <sub>2</sub>	5,40-5,80	bm	-	5,54-5,73	bm	-
H - 2	4,80-5,20	bm	-	5,66	bd	-
H - 7	5,26	bs	-	5,16	bs	-
CH <sub>2</sub> -CH = CH <sub>2</sub>	4,80-5,20	bm	-	4,86-5,06	bm	-
H - 3	2,80-3,10	bm	-	3,02	dq	7,3
OCH <sub>3</sub> - 5	3,00	bs	-	3,18	bs	-
CH <sub>2</sub> -CH = CH <sub>2</sub>	2,40	bd	6,0	2,50	bd	7,0
CH <sub>3</sub> - 3	1,24	bd	7,0	1,37	bd	7,0
	0,50	bd	6,0			

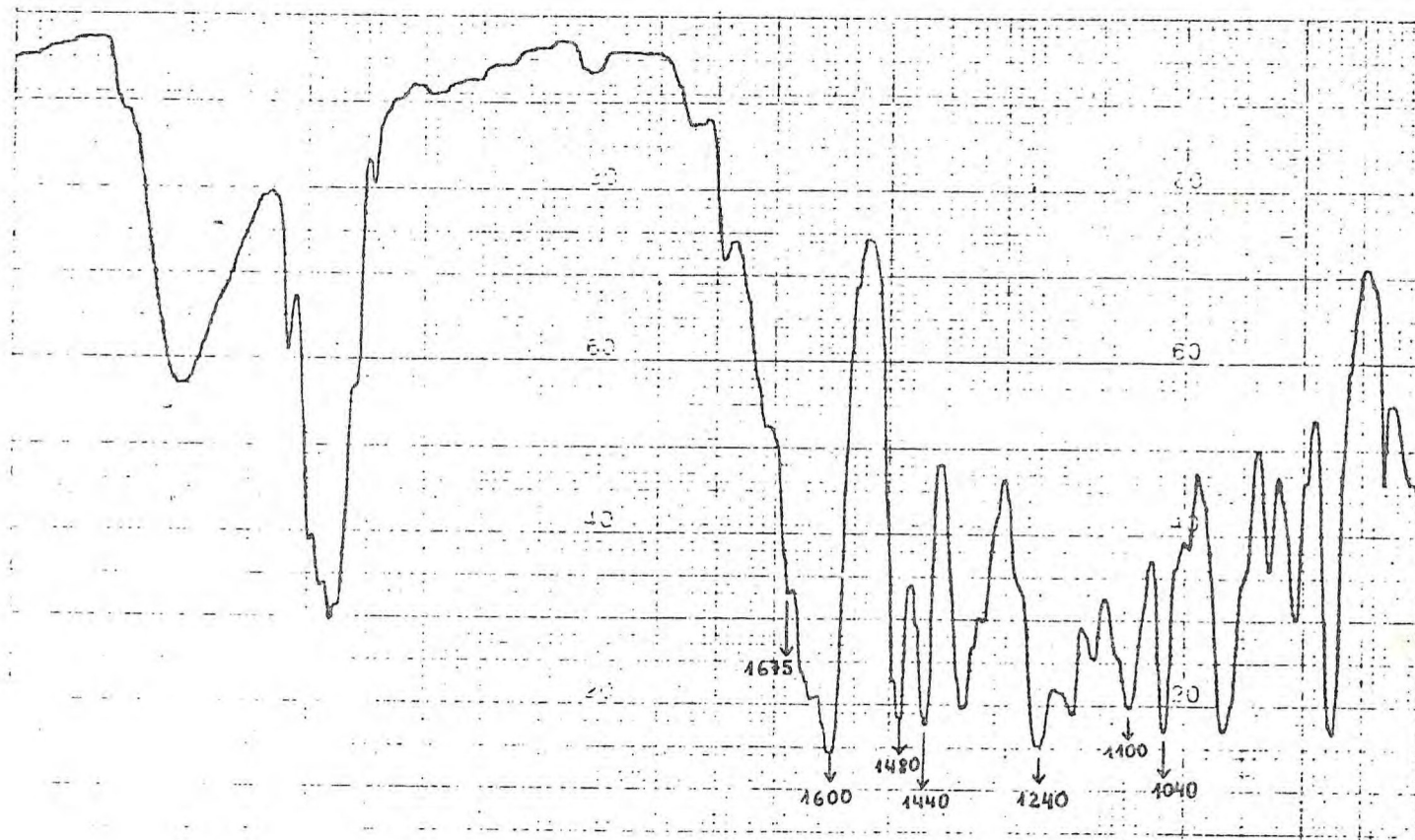


Fig. 28 - Espectro no IV de Lt - 7, filme

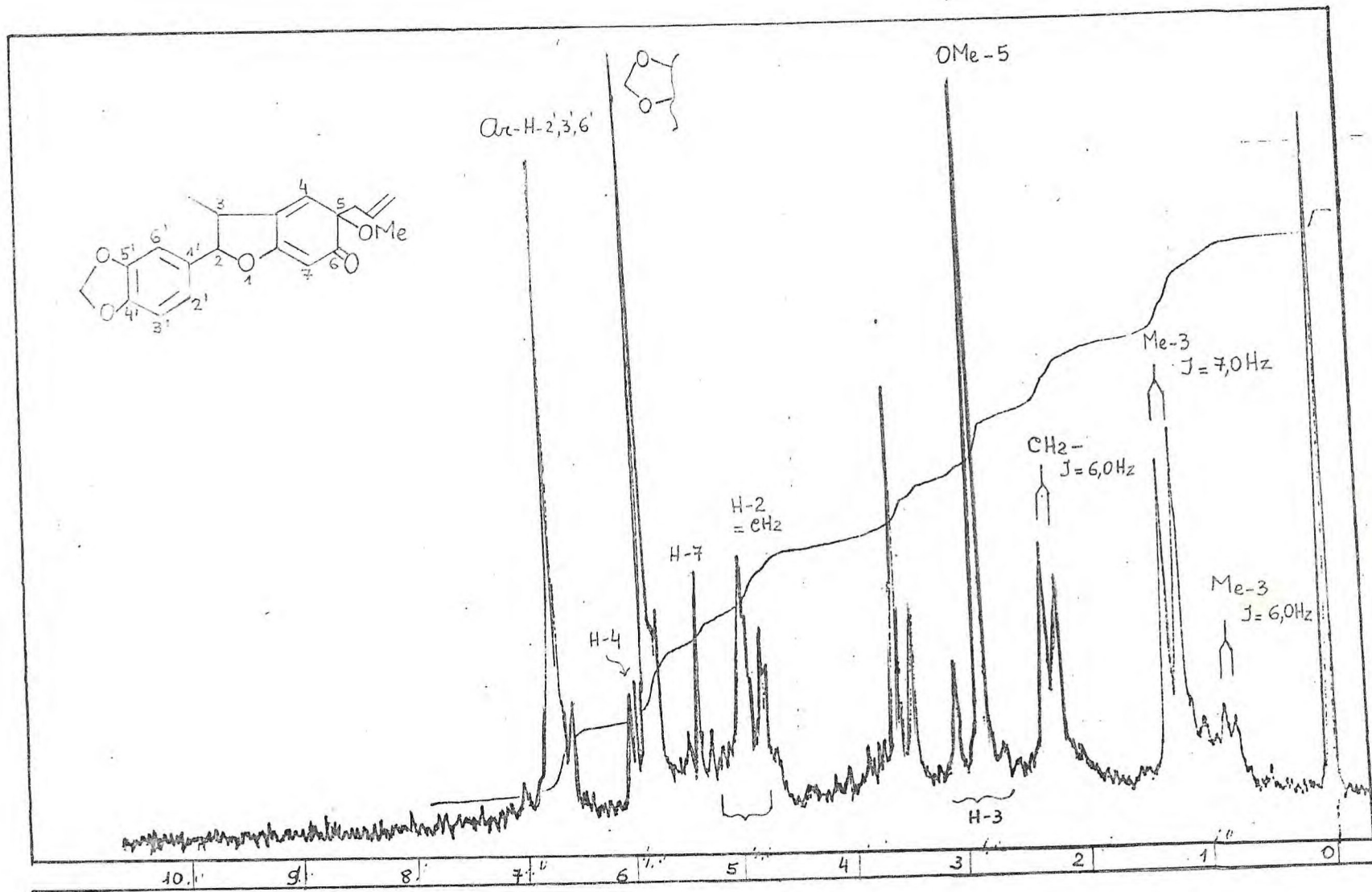


Fig. 29 - Espectro de RMN<sup>1</sup>H de Lt - 7 (60 MHz) em CDCl<sub>3</sub>

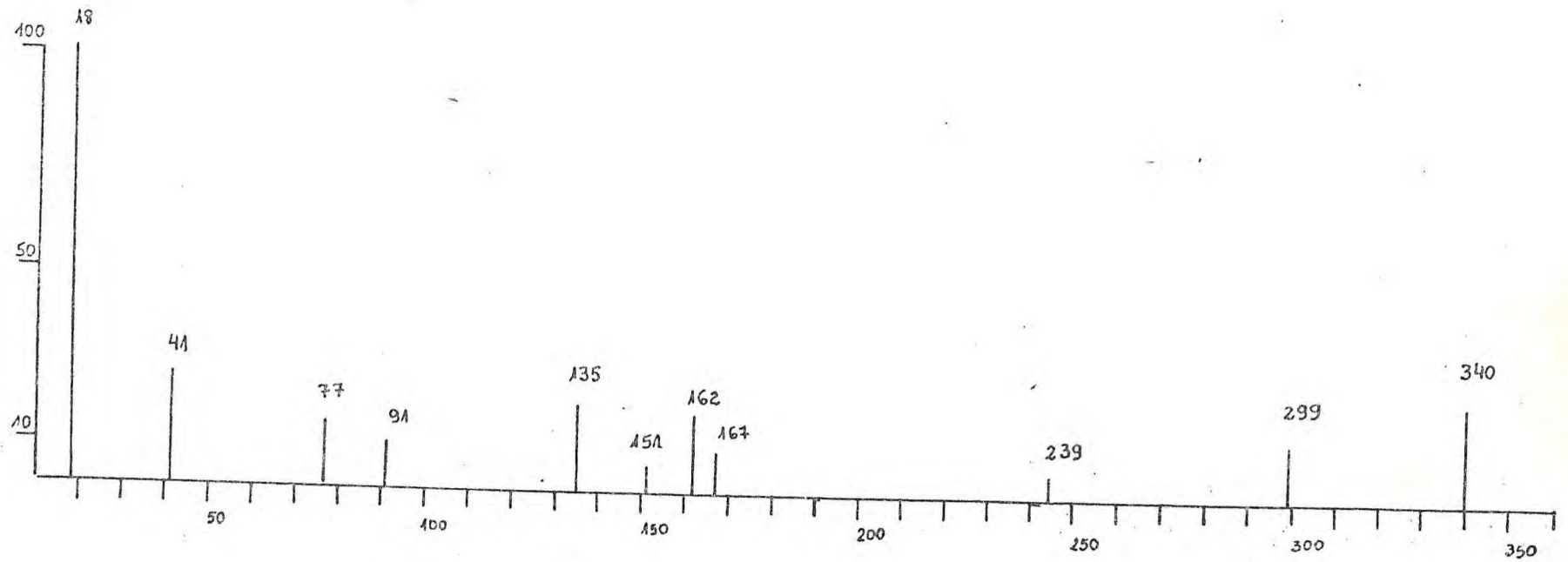
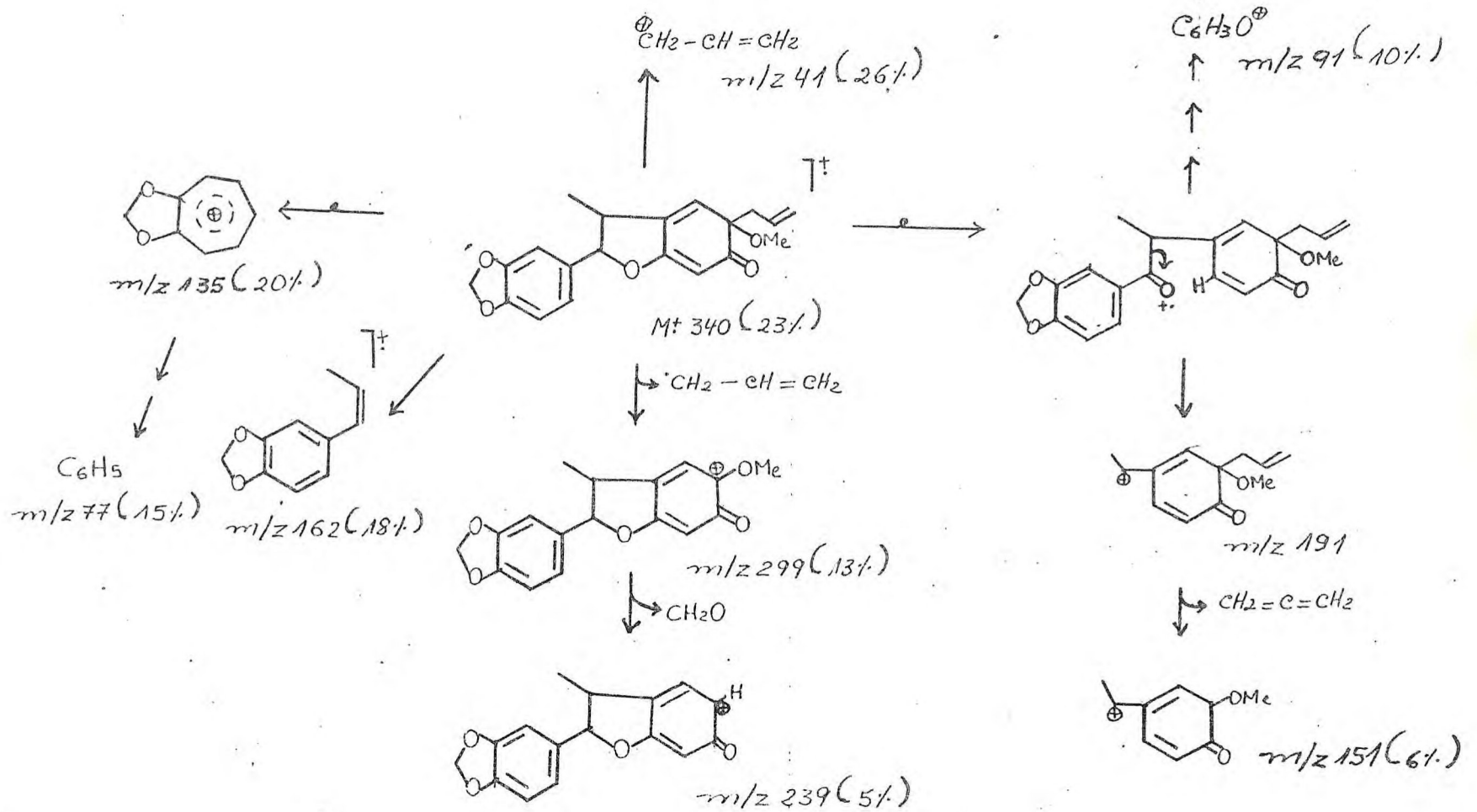


Fig. 30 - Espectro de massa de Lt - 7



ESQUEMA 7

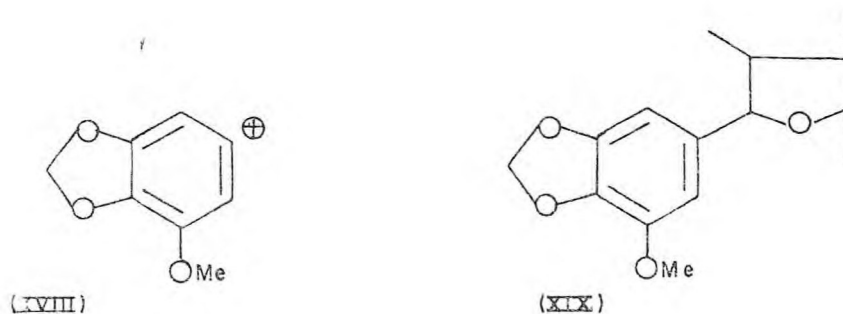
INTERPRETAÇÃO DO ESPECTRO DE MASSA DE Lt - 7



A análise do espectro de IV (Fig. 31) revelou uma banda larga na região entre 3400 e 3500  $\text{cm}^{-1}$  que foi atribuída a um grupo hidroxila. As frequências de estiramento correspondentes às ligações C - O e/ou C - O - C foram sugeridas pelas absorções em 1040 e 1210  $\text{cm}^{-1}$ . A natureza aromática da substância ficou evidenciada pelas bandas de absorção em 1585, 1480 e 1440  $\text{cm}^{-1}$ .

O espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  a 60 MHz (Fig. 32) indicou a presença de sinais em 6,90 e 6,00  $\delta$  representando respectivamente dois prótons aromáticos e um grupo metilenodioxi.

A presença do pico em  $m/z$  151 (XVIII) no espectro de massa (Fig. 33) (Esquema 8) confirmou em parte esta dedução.



O posição de absorção do grupo  $\text{CH}_3 - 3$  em campo relativamente baixo (2,40  $\delta$ ) indica que o mesmo está ligado a um carbono tipo  $\text{sp}^2$ . De fato, não são observados no espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  (Fig. 32) os sinais de prótons H - 2 e H - 3, demonstrando assim que, aqueles carbonos não estão ligados a átomos de hidrogênio.

Os dados fornecidos pelo espectro de massa (Esquema 8), permitiram detectar a presença de um grupo metoxila no fragmento (XIX), confirmado por um sinal simples (4,20  $\delta$ ) observado no RMN<sup>1</sup>H.

A reunião de todos estes dados até agora discutidos, permitiu propor a sub-estrutura (XIX) para a primeira unidade aromática C<sub>6</sub> - C<sub>3</sub>, que corresponde a C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Consequentemente, para a outra unidade C<sub>6</sub> - C<sub>3</sub> devemos dispor de C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>.

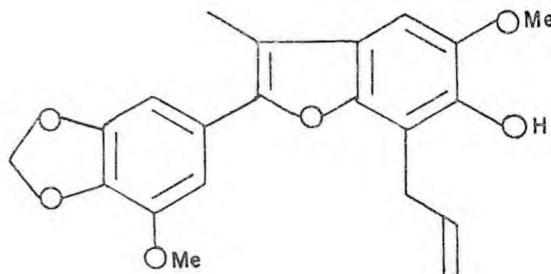
A parte C - 3, representada por um grupo alila, ficou estabelecida pelas bandas múltiplas em 4,70 - 5,30  $\delta$  (grupo metilênico vinílico) e 5,72 - 6,40  $\delta$  (grupo metínico vinílico). O sinal duplo em 3,40  $\delta$  (J = 6,0 Hz), foi atribuído ao grupo metilênico alílico.

O exame mais detalhado deste espectro, mostram ainda bandas simples em 6,50 e 3,87  $\delta$  que correspondem ao hidrogênio do

A presença de hidroxila detectada pela espectroscopia no IV, (Fig. 31) pode ser reconhecida como um sinal simples em 5,70  $\delta$ .

Todos estes dados reunidos, comparados com os da literatura (31), permitiram definir a estrutura XXV para Lt - 8. O Esquema 8 mostra os principais caminhos de fragmentação para esta substância, no espectrometro de massa,

Lt - 8



(XX)

TABELA 12

Dados de RMN<sup>1</sup>H a 60 MHz (CDCl<sub>3</sub>, δ) de Lt-8 comparados com aqueles da literatura (13)

PRÓTONS	Lt - 8			LITERATURA		
	δ	FEIÇÃO	J(Hz)	δ	FEIÇÃO	J(Hz)
Ar-H - 2', 6'	6,90	bs	-	6,98	bs	-
H - 4	6,50	bs	-	6,82	bs	-
CH <sub>2</sub> - CH=CH <sub>2</sub>	5,72-6,40	bm	-	5,74-6,40	bm	-
OCH <sub>2</sub> O	6,00	bs	-	6,03	bs	-
OH - 6	5,70	bs	-	5,80	bs	-
H-2 e H-3	-	-	-	-	-	-
CH <sub>2</sub> -CH = CH <sub>2</sub>	4,70-5,30	bm	-	4,94-5,37	bm	-
OCH <sub>3</sub> - 3'	4,20	bs	-	4,00	bs	-
OCH <sub>3</sub> - 5	3,87	bs	-	3,97	bs	-
CH <sub>2</sub> - CH=CH <sub>2</sub>	3,40	bd	6,0	3,72	bd	6,0
CH <sub>3</sub> - 3	2,40	bs	-	2,33	bs	-



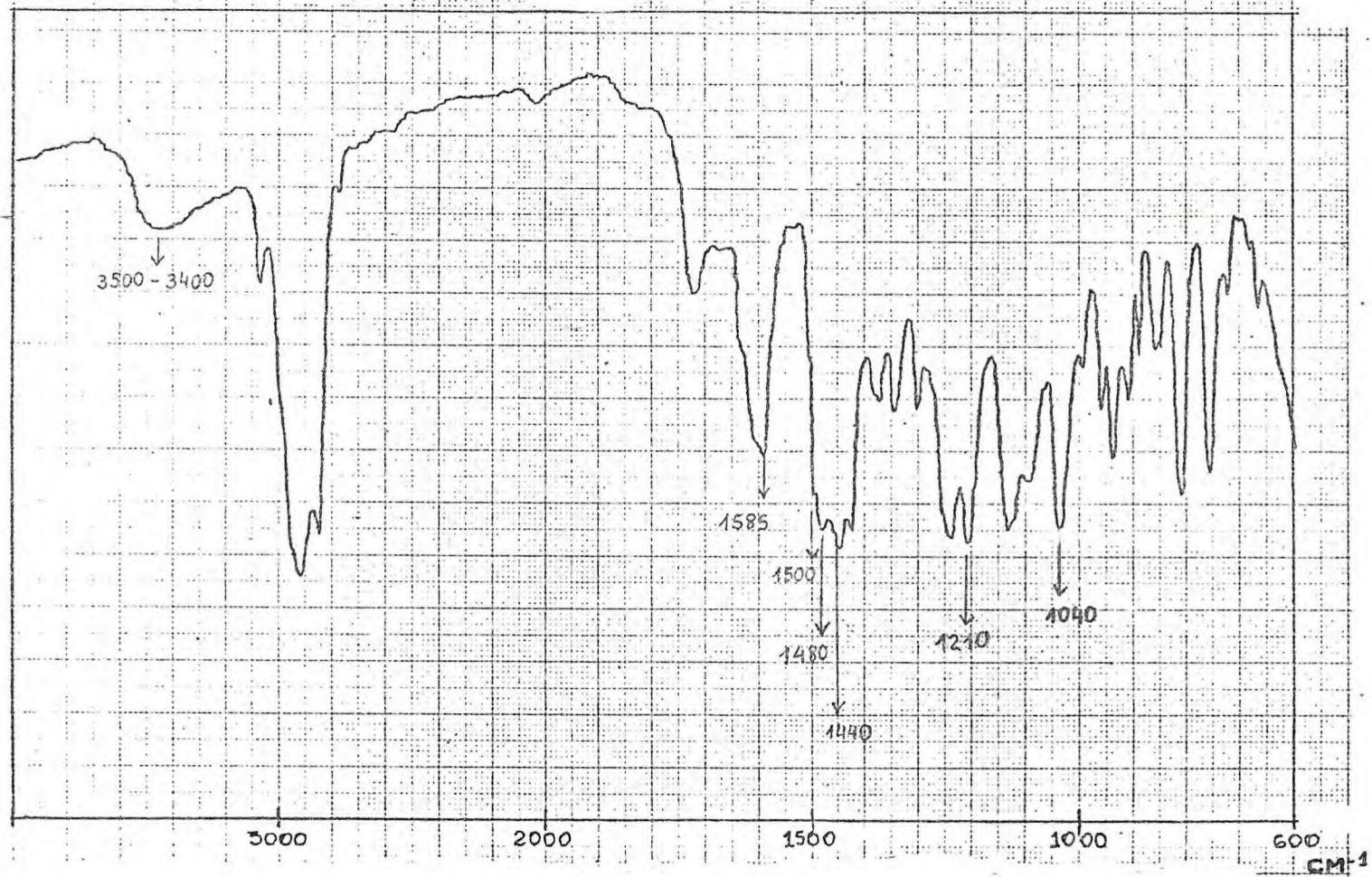


Fig. 31 - Espectro no IV de Lt - 8, filme.

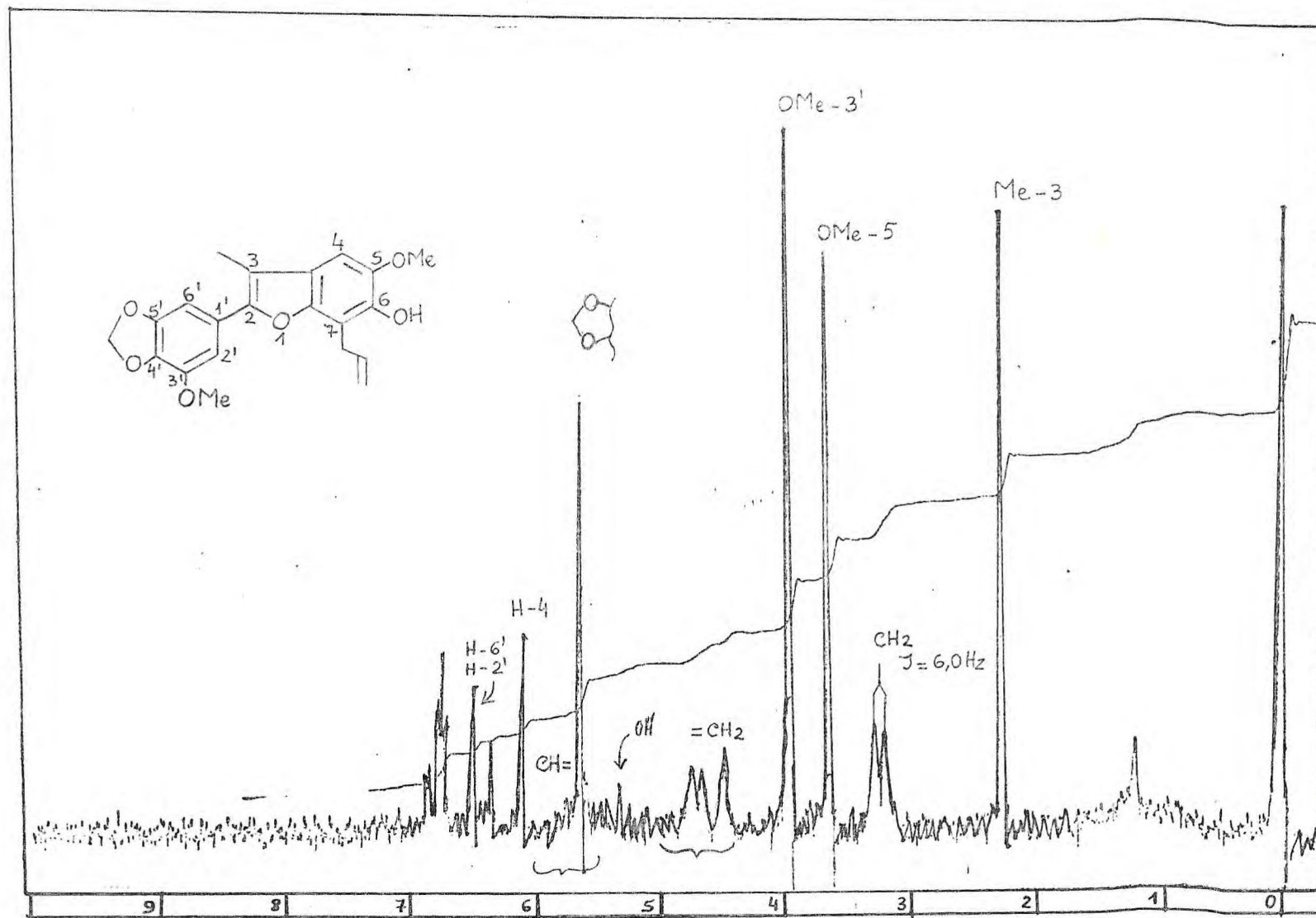


Fig. 32 - Espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  de Lt - 8 (60 MHz) em  $\text{CDCl}_3$

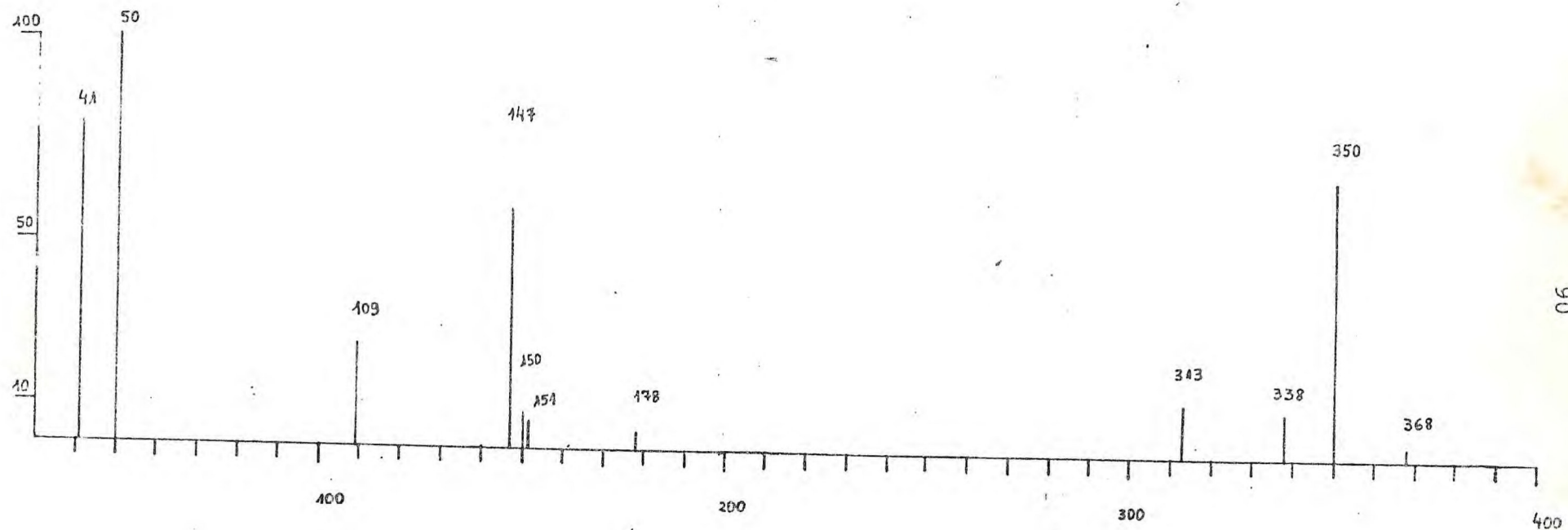
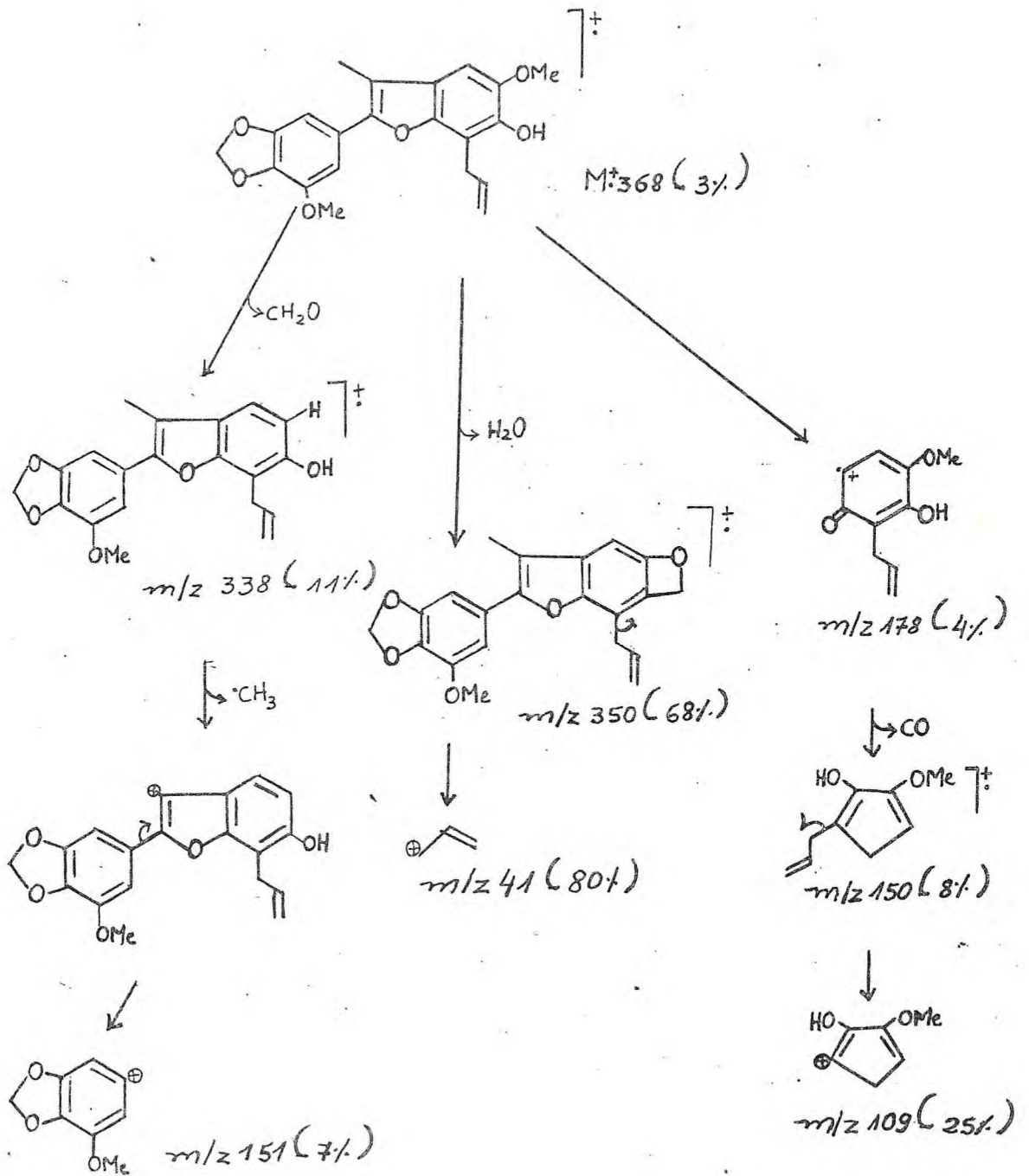


Fig. 33 - Espectro de massa de Lt - 8

## ESQUEMA 8

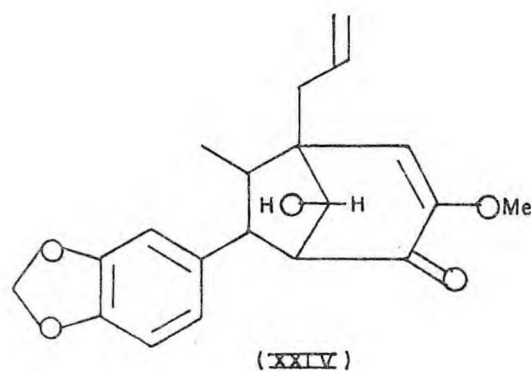
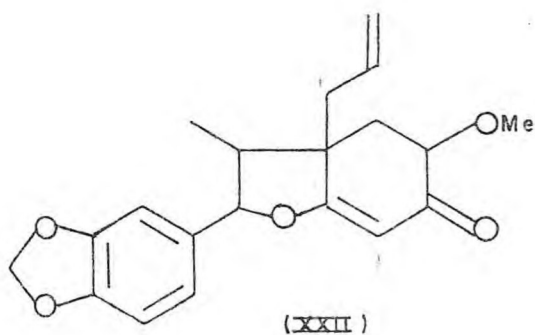
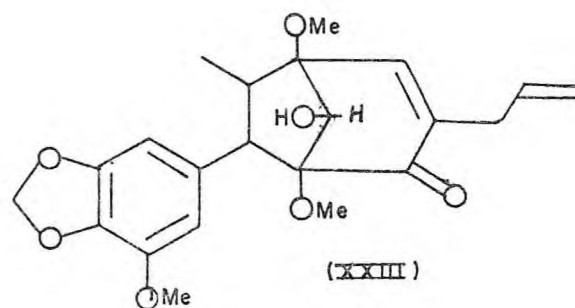
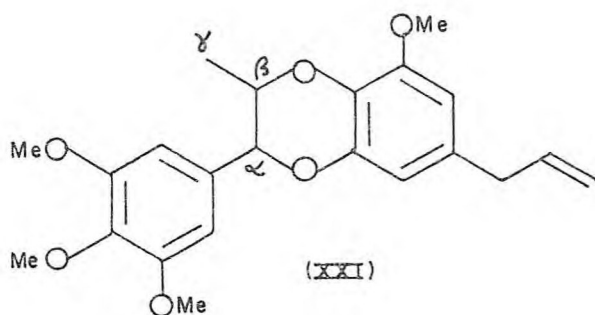
INTERPRETAÇÃO DO ESPECTRO DE MASSA DE  
Lt - 8



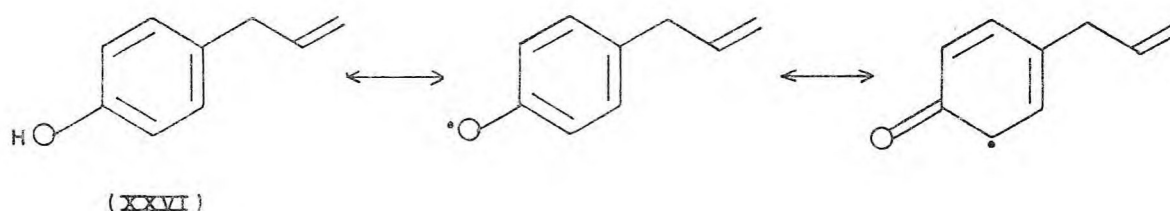
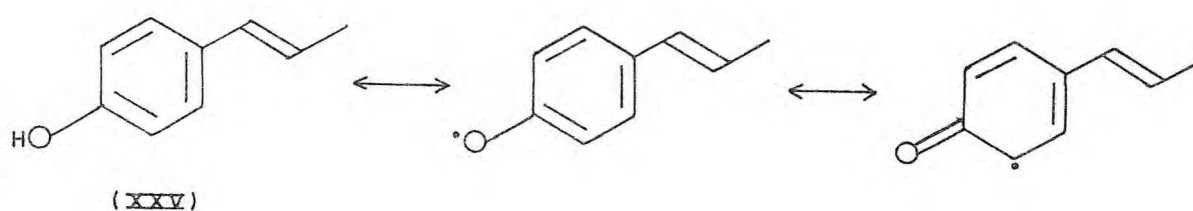


BIOSSÍNTESE

Neolignanais são produtos naturais secundários que resultam do acoplamento oxidativo de duas unidades precursoras arilpropanoídicas, ligadas na posição  $\delta$ . Elas estão relacionadas com as lignanas, porém, enquanto estas possuem função oxigenada no carbono  $\gamma$  dos arilpropanoídeos, nas neolignanais, esta posição é reduzida (28). Exemplos que representam este tipo de classe são eusiderina (XXI), (29), porosina (XXII) (4,28), macrofilina (XXIII) (9) e guianina (XXIV) (18).



A biogênese de tais substâncias pode ser explicada pelo acoplamento de radicais derivados de propenil e alilfenóis (XXV e XXVI) de acordo com os modelos de mecanismos propostos por Erdtman.<sup>(1)</sup> Notáveis conseqüências deste postulado incluem rearranjos de Cope, retro-Claisen e Claisen (1, 2). No Esquema 10 estes rearranjos explicam a biossíntese de alguns dos constituintes de Licaria Tenuicarpa.



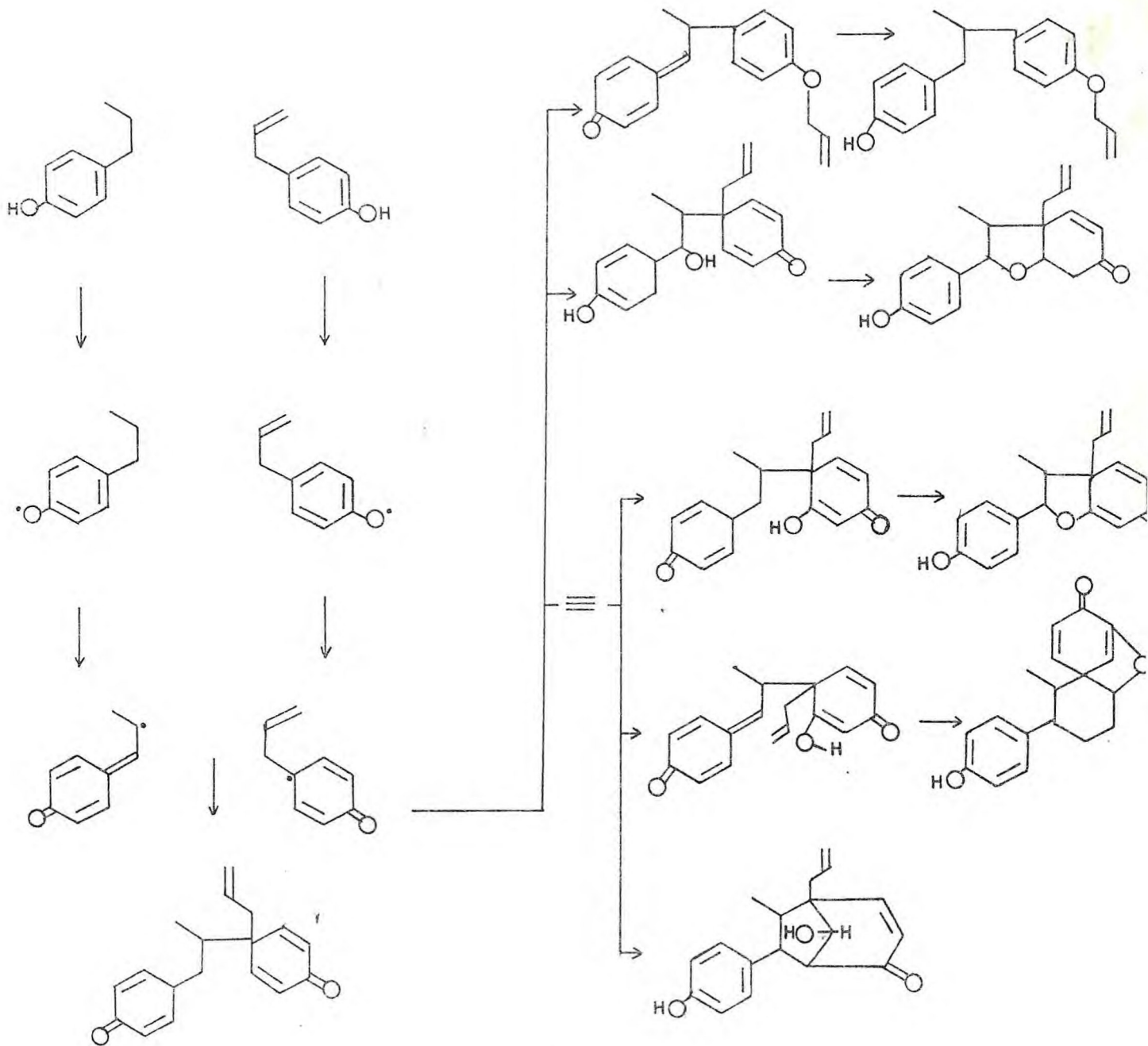
É interessante observar que os alilfenóis estão bastante difundidos na natureza, enquanto que os propenilfenóis são mais raramente encontrados. Esta diferença de distribuição pode ser compreendida se considerarmos que os radicais produzidos por abstração de hidrogênio a partir de propenilfenol são mais estabiliza

dos e requerem menor energia para a sua oxidação do que os alil-fenóis (1). O acoplamento oxidativo de ácido cinâmico e/ou álcool cinâmico explica a formação de lignanas. Para as neolignanas, formadas a partir de propenil e/ou alil-fenóis, existem três alternativas para o acoplamento oxidativo destes radicais: alilfenoxila - propenilfenoxila, alilfenoxila - alilfenoxila e propenilfenoxila - propenilfenoxila (28). Desta maneira, pode-se usar cada uma destas alternativas para explicar a biossíntese dos diversos tipos de neolignanas, como é mostrado no Esquema 9.

A co-ocorrência de lignanas e neolignanas em uma espécie vegetal é viável biogeneticamente.

## Esquema (9)

POSSÍVEIS CAMINHOS BIOSSINTÉTICOS PARA NEO-LIGNANAS A PARTIR DE PROPENIL A ALILFENÓIS.

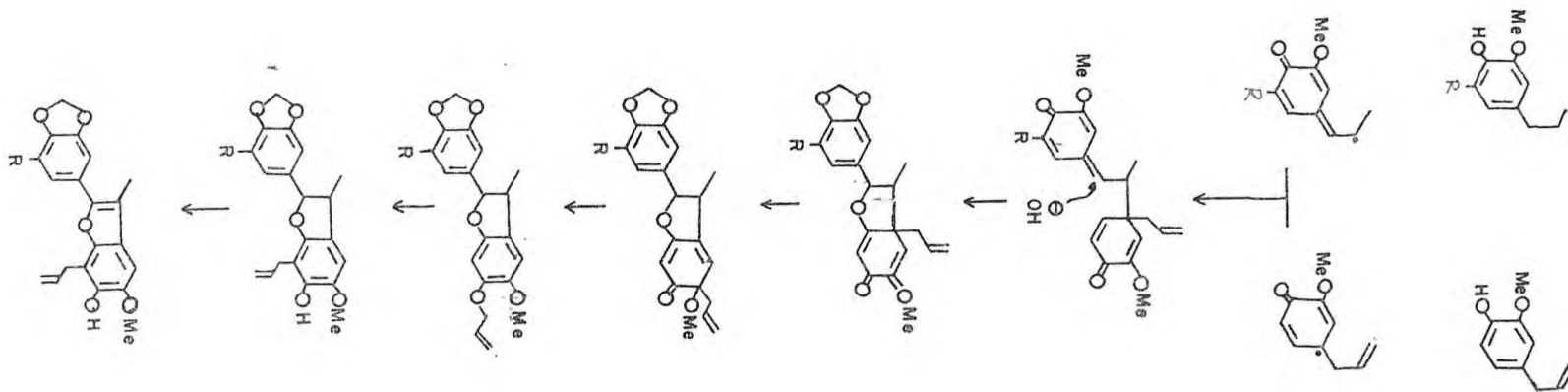




Considerando os caminhos de mecanismos biogênicos estabelecidos para as neolignanas, foram formulados alguns esquemas para explicar a rota biossintética para os constituintes isolados da Licaria tenuicarpa.

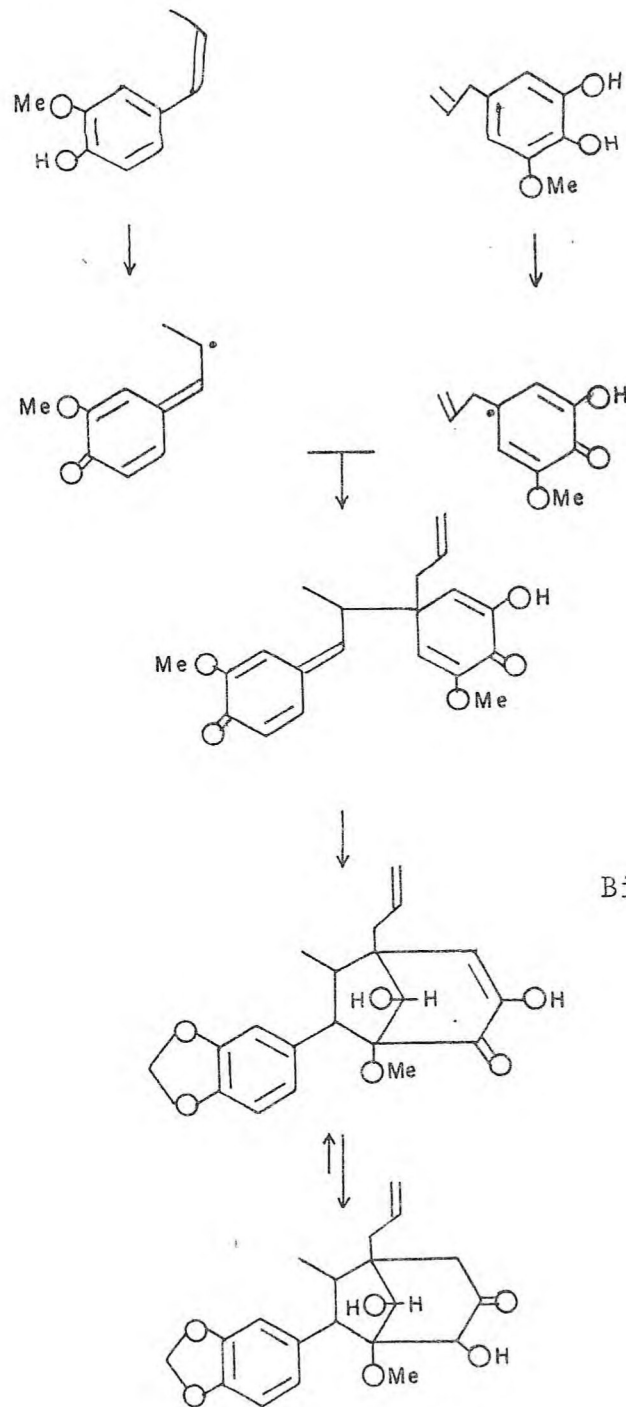
O Esquema (10) apresenta a biossíntese das neolignanas Lt - 1, Lt - 2, Lt - 4, Lt - 7 e Lt - 8 a partir da burchelina (Lt - 3). Esta substância, também isolada em outras espécies da família Lauracéae, tais como Aniba burchelii (15,16), Aniba simulans (13), Aniba guianensis (18), Nectandra miranda (5,22), etc., justifica a formação biossintética da maioria das neolignanas em estudo neste trabalho, envolvendo rearranjos de Cope e Claisen. Supõe-se que Lt - 3 siga a mesma rota biogênica utilizada para a porosina (4,28).

Lt - 5 e Lt - 6 podem ter suas biossínteses formuladas segundo o mesmo esquema descrito para a canelina A (27).



### ESQUEMA 10

Biossíntese formulada para neolignanas Lt - 1,  
 Lt - 2, Lt - 4, Lt - 7 e Lt - 8 a partir de  
 Burchelina (Lt - 3).

ESQUEMA 11

Biossíntese formulada para Lt - 5  
e Lt - 6

## PARTE EXPERIMENTAL

a) Nôtas: Materiais e Métodos

1. Os espectros de massa, de baixa resolução, foram determinados no espectrômetro de massa da Finnigan, 3.300 F.

2. Os espectros de ressonância magnética nuclear protônica (RMN<sup>1</sup>H) a 60 MHz foram registrados em espectrômetro da VARIAN, modelo EM-360 e os espectros protônicos a 100 MHz e os de <sup>13</sup>C foram registrados em espectrômetro da VARIAN, modelo XL-100. Os deslocamentos químicos para prótons e para carbono 13( $\delta$ ), são relatados em partes por milhão em relação ao tetrametilsilano (TMS), utilizado como referência interna.

3. Os espectros na região do infravermelho foram registrados em instrumentos Perkin Elmer 720.

4. O espectro na região do ultravioleta foi registrado em UV Cary 17-D da VARIAN.

5. As cromatografias em camada delgada analíticas (0,25mm) e preparativas (1,50mm) foram realizadas utilizando-se sílica gel H (Merck). As cromatografias em coluna, em sílica gel 60 mesh também da Merck.

6. Os pontos de fusão (pf) foram determinados em aparelho Mettler FPS.



7. Os reagentes e solventes utilizados foram produtos analiticamente puros das marcas: Merck, Aldrich, Carlo Erba.

PARTE EXPERIMENTALb) Isolamento dos Constituintes

O extrato benzênico (30g) foi cromatografado, tendo como suporte sílica gel (600g) e eluído com vários sistemas de sol<sub>u</sub>ventes na seguinte sequência:

<u>FRAÇÕES</u>	<u>ELUENTES</u>
0 - 37	Éter de petróleo (puro)
38 - 76	Éter de petróleo: CHCl <sub>3</sub> (5,0:5,0)
77 - 142	CHCl <sub>3</sub> (puro)
143 - 166	CHCl <sub>3</sub> : Acetato de Etila (5,0:5,0)
167 - 173	CHCl <sub>3</sub> : MeOH (9,9 : 0,1)
174 - 176	CHCl <sub>3</sub> : MeOH (9,7 : 0,3)
177 - 179	CHCl <sub>3</sub> : MeOH (9,5 : 0,5)
180 - 191	CHCl <sub>3</sub> : MeOH (9,0 : 1,0)
192 - 197	CHCl <sub>3</sub> : MeOH (8,0 : 2,0)
198 - 208	CHCl <sub>3</sub> : MeOH (5,0 : 5,0)
209 - 217	MeOH (puro)

Após evaporação do solvente de cada fração, procedeu-se a análise comparativa das mesmas por cromatografia em camada delgada de sílica. De acordo com a análise, foi permitido reunir estas frações nos seguintes grupos: 0 - 49, 50 - 66, 67 - 89,

90 - 110, 111 - 126, 127 - 159, 160 - 179, denominadas, respectivamente de Frações 1 a 7.

Frações 2 e 3 : (50 - 89)

Estes grupos de frações foram submetidos a ressonância magnética protônica ( $\text{RMN}^1\text{H}$ ), e, através de uma análise superficial de seus espectros, verificou-se que elas eram idênticas. As frações foram reunidas e designadas de Lt-A (5,8g).

A separação dos constituintes LT-A foi feita em coluna, usando-se sílica gel como adsorvente (120g). foram eluídas 112 frações com misturas de solventes de diversas polaridades.

<u>FRAÇÕES</u>	<u>FLUENTES</u>
0 - 16	Hexano (puro)
17 - 25	Hexano : clorofórmio (5,0 : 5,0)
26 - 37	$\text{CHCl}_3$ (puro)
38 - 50	$\text{CHCl}_3$ : Acetato de etila (9,5 : 0,5)
51 - 67	$\text{CHCl}_3$ : Acetato de etila (9,0 : 1,0)
68 - 85	$\text{CHCl}_3$ : Acetato de etila (5,0 : 5,0)
86 - 95	Acetato de Etila (puro)
96 - 112	Metanol (puro)

As frações, após comparação em cromatografia em camada delgada, foram distribuídas da seguinte maneira:

LtA1 (0 - 24), LtA2 (25 - 33), LtA3 (34 - 50), LtA4 (51 - 63),

LtA5 (64-70) e LtA6 (71-106). As purificações de LtA2, LtA3 e LtA4, serão descritas a seguir. As frações restantes foram abandonadas.

LtA - 2 (25 - 33):

Os componentes deste grupo foram separados em placa preparativa (suporte sílica), usando-se como solvente benzeno: acetato de etila (95 : 5,0).

Foram separadas quatro faixas: LtA2f1, LtA2f2, LtA2f3 e LtA2f4.

Análise dos espectros de RMN<sup>1</sup>H das frações mostrou que somente o constituinte LtA2f4 era importante para o nosso estudo. Esta substância foi designada Lt - 1 e as demais foram desprezadas.

LtA - 3 (34 - 50)

A fração LtA-3 não mostrou boa separação em placa preparativa. Deste modo, tentou-se separar os seus componentes por cromatografia em coluna de sílica, a qual forneceu aproximadamente 32 frações. Da comparação do material eluído por cromatografia em camada delgada resultou a reunião em cinco grupos denominados LtA3.1 a LtA3.5, respectivamente.

LtA3 foi então submetida a uma pequena coluna cromato-



gráfica de sílica (25 ml) resultando um material oleoso amarelo alaranjado. Sua análise cromatográfica em vários sistemas de solventes mostrou tratar-se de um único constituinte denominado de Lt - 2.

LtA - 4 (51 - 63):

Este grupo foi purificado como descrito anteriormente. A fração continha também Lt - 2 segundo indicaram a análise dos espectros de ressonância magnética protônica embora, em menor grau de pureza.

Fração 4 : 90 - 110

É constituída principalmente de Lt - 3 e foi separada preparativamente, usando-se como eluente benzeno: acetato de etila (7,0 : 3,0).

A análise do seu espectro de RMN<sup>1</sup>H (Fig. 10) revelou tratar-se de uma mistura de isômeros. Apesar de obtida em pequena quantidade (70,0mg) foi superficialmente relatada neste trabalho.

Fração 5 : (111 - 126)

Tentou-se fracionar, primeiramente os componentes desta fração por cromatografia em coluna de sílica, usando-se como eluentes hexano, hexano : clorofórmio (1,0 : 1,0), clorofórmio, acetona e metanol. Recolheram-se aproximadamente 90 frações que foram reunidas em sete grupos, denominados Lt5.1 a Lt5.7. Os grupos Lt5.2 e Lt5.3 foram reunidos devido às suas semelhanças nos espectros de RMN<sup>1</sup>H e em seguida submetidos a purificação por cromatografia em placa (escala preparativa), utilizando-se como eluente hexano: acetato de etila (6 : 4), fornecendo a substância Lt - 4.

O grupo Lt5.6 foi submetido a uma segunda tentativa de purificação por meio de uma cromatografia em coluna de sílica, usando-se apenas como sistema de solvente hexano e acetato de etila em ordem crescente de polaridade. A partir da fração 15 apareceu uma substância sólida de cor amarela clara (507 mg), denominada Lt - 5 que depois de recristalizada em metanol, forneceu cristais em agulhas espessas de p.f. 63,7 - 64,8°C.

O grupo Lt5.7 foi trabalhado em placa preparativa de sílica, tendo como eluente uma mistura de benzeno e acetato de etila (6,0 : 4,0); desta maneira foi obtido o constituinte Lt - 6 (120 mg).

Fração 6 : (127 - 159)

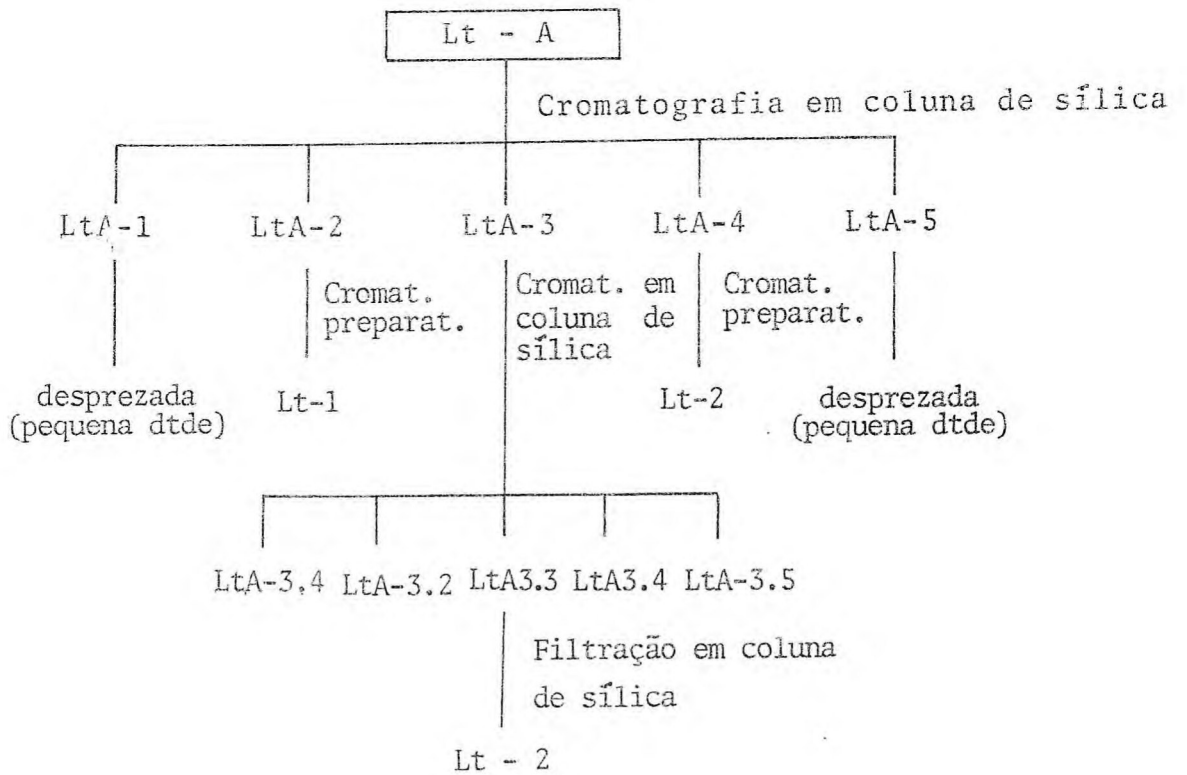
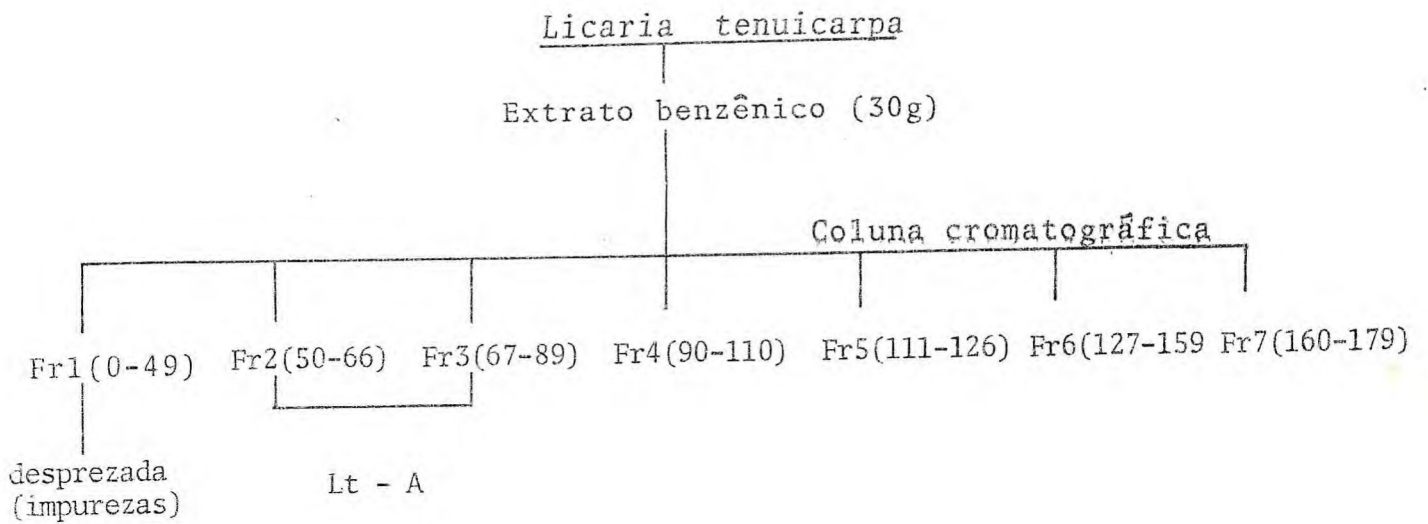
É constituída principalmente de Lt - 7 a qual foi purificada em placa (escala preparativa), tendo como eluente uma mistura de hexano: acetato de etila (1,0 : 1,0).

Fração 7 : (160 - 179)

Também cromatografada preparativamente usando-se como solvente éter sulfúrico, obtendo-se assim o constituinte Lt - 8.

O processo de fracionamento utilizado para a obtenção destas substâncias consistiu basicamente de cromatografia em placa, escala preparativa. Como se deduz através de seus espectros de RMN<sup>1</sup>H e IV, algumas delas não se conseguiu obter a substância pura. Supõe-se que esta falha seja devido ao processo de difusão comumente observado em substâncias purificadas por placa preparativa.

Esquema 12





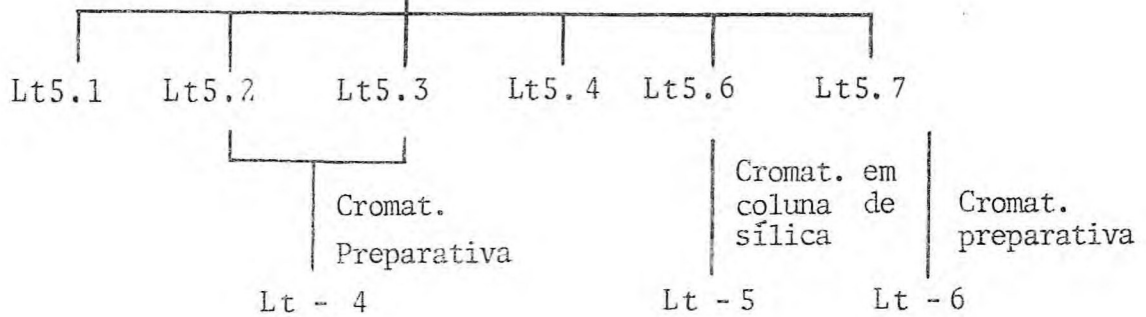
## Fração 4 (90 - 110)

Cromatografia preparativa

benzeno + acetato de etila (1 : 3)

Lt - 3 (pouca quantidade)

## Fração 5 (111 - 126)

Cromatografia em coluna  
de sílica

## Fração 6 (127 - 159)

Cromatografia preparativa

hexano: acetato de etila (1 : 1)

Lt - 7

## Fração 7 (160 - 179)

Cromatografia preparativa

éter sulfúrico

Lt - 8

c) Dados físicos e espectroscópicos dos constituintes  
e derivados de Licaria tenuicarpa

Lt - 1 ( $C_{20}H_{20}O_5$ )

I.V.: Filme  $\checkmark$  máx ( $cm^{-1}$ ): 1610, 1480, 1440, 1210, 1120, 940.

RMN<sup>1</sup>H (100 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 6,80 - 6,98 (bm, 3Ar - H); 6,70 (bs, H - 4); 6,50 (bs, H - 7); 5,80 - 6,23 (bm,  $CH_2 - \underline{CH} = CH_2$ ); 5,93 (bs,  $O\bar{C}H_2O$ ); 5,12 - 5,50 (bm,  $CH_2 - CH = \underline{CH}_2$ ); 5,08 (bd, J = 8,0Hz, H - 2); 4,60 (bd, J = 4,5Hz,  $O\bar{C}H_2$ ); 3,82 (bs,  $OCH_3$ -5); 3,21 - 3,50 (bm, H - 3); 1,32 (bd, J = 7,0Hz,  $CH_2$  - 3).

E.M.: M<sup>+</sup> 340 (100); m/z (%): 299(30); 283(5); 271(5); 268(7); 267(3); 266(13); 240(8); 239(14); 207(7); 206(5); 192(5); 177(13); 162(5); 149(16); 135(25); 121(15); 119(20); 109(24); 41(38).

Lt - 2 ( $C_{21}H_{22}O_6$ ):

I.V.: Filme  $\checkmark$  máx ( $cm^{-1}$ ): 1600, 1470, 1440, 1190, 1110, 915.

RMN<sup>1</sup>H (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 6,96 (bs, Ar-H - 2',3'); 6,84 (bs, H - 4); 6,48 (bs, H - 7); 5,90 - 6,40 (bm, CH<sub>2</sub> - CH = CH<sub>2</sub>); 5,96 (bs, OCH<sub>2</sub>O); 5,16 - 5,60 (bm, CH<sub>2</sub> - CH = CH<sub>2</sub>); 5,04 (bd, J=8,0Hz, H - 2); 4,50 - 4,64 (bm, OCH<sub>2</sub>); 3,94 (bs, OCH<sub>3</sub> - 3'); 3,80 (bs, OCH<sub>3</sub> - 5); 3,20 - 3,54 (bm, H - 3); 1,36 (bd, J = 7,0 Hz, CH<sub>3</sub>-3).

E.M.: M<sup>+</sup> 370(83); m/z(%): 340(14); 330(20); 329(100); 315(7); 299(13); 298(10); 297(20); 270(6); 269(16); 267(7); 240(5); 239(7); 207(26); 192(5); 179(5); 165(7); 162(5); 151(5); 149(16); 135(35); 121(5); 91(5); 77(9); 41(15).

Lt - 2 + H<sub>2</sub>

Uma suspensão de Pd/C (10%) (50 mg) em clorofórmio (50 ml) foi agitada passando corrente de hidrogênio durante 5 minutos. Em seguida, juntou-se Lt - 2 (50 mg) dissolvida em clorofórmio (50 ml) e continuou-se a passagem de hidrogênio até a constatação da ausência da substância original por cromatografia em camada delgada de sílica, usando-se como eluente hexano + acetato de etila (8:2). O catalizador foi eliminado por filtração em uma pequena coluna de sílica.

Após destilação do clorofórmio, sob vácuo, resultou numa substância oleosa.

RMN<sup>1</sup>H (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ): As diferenças significativas entre este espectro (Fig. 20) e o espectro de RMN<sup>1</sup>H (Fig. 17) da substância natural servem perfeitamente para evidenciar que houve hidrogenação. Este fato foi comprovado pelo desaparecimento das bandas múltiplas em 5,90 - 6,40 (CH<sub>2</sub> - CH = CH<sub>2</sub>) e 5,16 - 5,60 (CH<sub>2</sub> - CH = CH<sub>2</sub>). Desta maneira houve hidrogenação na cadeia lateral, ou seja, no grupo alila de Lt - 2.

Lt - 3 (C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>):

I.V.: Filme √ m<sup>ax</sup> (cm<sup>-1</sup>): 1650, 1610, 1490, 1440, 1230, 1090, 1020, 920.

RMN<sup>1</sup>H (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ): 6,74 - 6,86 (bm, 3Ar - H); 5,88 (bs, H - 4); 5,52 (bs, H - 7); 5,40 - 5,55 (bm, CH<sub>2</sub> - CH = CH<sub>2</sub>); 6,00 (bs, OCH<sub>2</sub>O); 5,08 - 5,30 (bm, CH<sub>2</sub> - CH = CH<sub>2</sub> e H - 2); 2,40 - 2,80 (bm, CH<sub>2</sub> - CH = CH<sub>2</sub> e H - 3); 3,70 (bs, OCH<sub>3</sub> - 5); 1,18 (bd, J = 8,0 Hz) e 1,20 (bd, J = 8,0 Hz): CH<sub>3</sub> - 3 trans; 0,50 (bd, J=6,0Hz): CH<sub>3</sub> - 3 cis.

E.M.: M<sup>+</sup> 340(100); m/z(%): 310(10); 299(86); 269(15); 265(17); 238(20); 177(20); 162(45); 149(15); 148(57); 135(10); 134(73); 121(10); 91(28); 77(35); 41(40).



Lt - 4 ( $C_{20}H_{20}O_5$ ):

I.V.: Filme  $\nu$  máx( $cm^{-1}$ ): 1658, 1600, 1490, 1440, 1240, 1180, 1030, 920.

RMN<sup>1</sup>H (100 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 6,83 (bs, 3Ar - H); 6,15 (bd, J ind., H - 4); 5,65 (bs, H - 7); 5,43 - 5,85 (bm,  $CH_2 - \underline{CH} = CH_2$ ); 6,00 (bs,  $OCH_2O$ ); 4,90 - 5,20 (bm,  $CH_2 - CH = \underline{CH}_2$  e H - 2); 2,50 (bd, J ind.,  $\underline{CH}_2 - CH = CH_2$ ); 3,15 (bs,  $OCH_3 - 5$ ); 2,90 - 3,10 (bm, H - 3); 1,36 (bd, J = 6,5 Hz,  $CH_3 - 3$ ).

RMN<sup>13</sup> (20 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 93,89 (C - 2); 42,65 (C - 3); 140,37 (C - 3a); 134,24 (C - 4); 80,86 (C - 5); 199,56 (C - 6); 99,52 (C - 7); 172,32 (C - 7a); 16,25 ( $CH_3 - 3$ ); 53,49 (OMe - 5); 131,52 (C - 1'); 106,16 (C - 2'); 148,1 (C - 3'); 148,18 (C - 4'); 108,20 (C - 5'); 120,16 (C - 6'); 101,38 ( $OCH_2O$ ); 45,03 (C -  $\alpha$ ); 130,81 (C -  $\beta$ ); 119,14 (C -  $\gamma$ ).

E.M.:  $M^+$  340(5); m/z(%): 312(3); 311(5); 310(6); 300(70); 299(3); 280(5); 272(18); 270(10); 269(5); 268(13); 241(10); 240(8); 239(20); 191(5); 162(30); 151(18); 149(48); 148(10); 135(100); 121(15); 105(10); 91(29); 77(38); 41(54).

Lt - 5 ( $C_{20}H_{20}O_6$ ):

Cristais amarelos, P.F. 63,7 - 64,8 °C (metanol).

U.V.:  $\lambda_{\text{m\grave{a}x}}^{\text{MeOH}}$ , nm( $\epsilon$ ): 234(2410), 270(2200).

I.V.: Filme  $\checkmark$  m\grave{a}x ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3340 - 3460, 1670, 1637, 1483, 1440, 1250, 1080, 915.

RMN<sup>1</sup>H (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7,04(bs, ArH - 2); 6,72(bs, ArH - 5 e 6); 6,08(bs, H - 6'); 5,94(bs,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 5,68 - 6,12(bm,  $\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ ); 5,00 - 5,12(bm,  $\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ ); 4,00 (bs, H - 2'); 3,26 (s,  $\text{OCH}_3$  - 3'); 2,30 - 2,80 (bm,  $\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ , H - 7 e H - 8); 0,87 (bd,  $J = 6,0$  Hz,  $\text{CH}_3$  - 9).

RMN<sup>13</sup>C (20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 131,1 (C - 1); 107,7 (C - 2); 147,6 (C - 3); 147,6 (C - 4); 110,8 (C - 5); 122,9 (C - 6); 57,5 (C-7); 48,6 (C - 8); 13,9 (C - 9); 52,0 (C - 1'); 79,1 (C - 2'); 90,4 (C - 3'); 193,0 (C - 4'); 147,1 (C - 5'); 123,9 (C - 6'); 36,4 (C - 7'); 134,4 (C - 8'); 118,0 (C - 9').

E.M.:  $M^+$  358(9); m/z(%): 357(28); 318(3); 300(2); 299(7); 206(3); 180(24); 167(87); 162(100); 154(18); 150(25); 148(12); 135(5); 134(13); 106(6).

Lt - 5 + H<sub>2</sub>:

Lt - 5 (50 mg), foi hidrogenada da maneira já descrita, obtendo-se, após separação do catalizador e evaporação do solvente, um óleo amarelo claro, que foi purificado por filtração em coluna de sílica.

RMN<sup>1</sup>H (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): a comparação entre este espectro e o espectro de RMN<sup>1</sup>H (Fig. 17) da substância natural serve perfeitamente para mostrar que houve hidrogenação e que esta deve ter ocorrido na cadeia lateral em C<sub>3</sub>, ou seja, no grupo alila. // Neste espectro é observado o desaparecimento das bandas 5,68 - 6,12 (bm, -CH = CH<sub>2</sub>) e 5,00 - 5,12 (CH<sub>2</sub> = CH -). Ele está registrado na Fig. (20).

Lt - 6 (C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>):

I.V.: Filme / máx: 1710, 1480, 1440, 1200, 1030, 920.

RMN<sup>1</sup>H (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 6,92 (bs, ArH - 2); 6,70 (bs, ArH - 5 e 6); 5,90 (bs, OCH<sub>2</sub>O); 5,80 - 6,22 (bm, CH<sub>2</sub> - CH = CH<sub>2</sub>); 5,00 - 5,28 (bm, CH<sub>2</sub> - CH = CH<sub>2</sub>); 4,40 (bs, H - 4'); 4,12 (bs, H - 2'); 3,30 (bs, OCH<sub>3</sub> - 3'); 2,40 - 2,72 (bm, H - 7, H - 8 e H - 6'); 2,06 (2bd, J = 9,0 e 13,0 Hz; CH<sub>2</sub> - CH = CH<sub>2</sub>); 0,80 (bd, J=7,0 Hz, CH<sub>3</sub> - 9).

E.M.:  $M^+$  360(30);  $m/z(\%)$ : 319(16); 287(100); 270(40); 229(20); 162(28); 151(24); 135(43); 121(13); 105(15); 91(24); 77(37); 41(50).

Lt - 7 ( $C_{20}H_{20}O_5$ ):

I.V.: Filme  $\checkmark$   $m\acute{a}x$  ( $cm^{-1}$ ): 1675, 1600, 1480, 1440, 1240, 1100, 1040, 915.

RMN<sup>1</sup>H (60 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 6,72 (bs, 3Ar - H); 6,04 (bd, J ind, H - 4); 5,90 (bs,  $OCH_2O$ ); 5,40 - 5,80 (bm,  $CH_2 - \underline{CH} = CH_2$ ); 4,80 - 5,20 (bm, H - 2 e  $CH_2 - CH = \underline{CH}_2$ ); 5,26 (bs, H-7); 2,80 - 3,10 (bm, H - 3); 3,00 (bs,  $OCH_2 - 5$ ); 2,40 (bd, J = 6,0 Hz,  $\underline{CH}_2 - CH = CH_2$ ); 1,24 (bd, J = 7,0 Hz):  $CH_3 - 3$  trans; 0,50 (bd, J = 6,0 Hz):  $CH_3 - 3$  cis.

E.M.:  $M^+$  340(23);  $m/z(\%)$ : 299(13); 269(5); 239(5); 167(10); 162(18); 151(6); 135(20); 91(10); 77(15); 41(26); 18(100).

Lt - 8 ( $C_{21}H_{20}O_6$ ):

I.V.: Filme  $\checkmark$   $m\acute{a}x$  ( $cm^{-1}$ ): 3500 - 3400, 1585, 1500, 1480, 1440, 1210, 1040.



RMN<sup>1</sup>H (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 6,90 (bs, 2Ar - H); 6,50 (bs, H - 4);  
5,72 - 6,40 (bm, CH<sub>2</sub> - CH = CH<sub>2</sub>); 6,00 (bs, OCH<sub>2</sub>O); 5,70 (bs,  
OH - 6); 4,70 - 5,30 (bm, CH<sub>2</sub> - CH = CH<sub>2</sub>); 4,20 (bs, OCH<sub>3</sub> - 3');  
3,87 (bs, OCH<sub>3</sub> - 5); 3,40 (bd, J = 6,0 Hz, CH<sub>2</sub> - CH = CH<sub>2</sub>); 2,40  
(bs, CH<sub>3</sub> - 3).

E.M.: M<sup>+</sup> 368(3); m/z(%): 350(68); 338(11); 313(13); 178(4);  
151(7); 150(8); 147(64); 109(25); 50(100); 41(79).

## R E S U M O

Do extrato benzênico da espécie arbórea Licária tenui-  
carpa Kosterm. (Lauraceae) resultou a separação de oito componen-  
tes usando-se cromatografia em camada fina e coluna.

A combinação de métodos espectroscópicos - ressonância  
magnética nuclear de próton e carbono - 13, infravermelho, ultra-  
violeta e espectrometria de massa - bem como a comparação com 'da-  
dos relatados na literatura e hidrogenação, permitiram a identifi-  
cação das seguintes substâncias:

Lt - 1: (2S, 3S) - 6 - 0 - alila - 5 - metoxi - 3 - me-  
til - 2 - piperonila - 2,3 - dihidrobenzofurano;

Lt - 2: (2S, 3S) - 6 - 0 - alila - 5 - metoxi - 2 -  
(3' - metoxi - 4', 5' - metilenodioxifenil) - 3 - metil - 2,3 - di-  
hidrobenzofurano;

Lt - 3: (2S, 3S) e (2R, 3S) - 4 - alila - 5 - metoxi -  
- 3 - metil - 2 - piperonila - 2,3,4,7 - tetrahydro - 6 - oxobenzofurano (Burchelina);

Lt - 4: (2S, 3S, 5S) - 5 - alila - 5 - metoxi - 3 - me-  
til - 2 - piperonila - 2,3,5,6 - tetrahydro - 6 - oxobenzofurano;

Lt - 5: (7S, 8R, 1'S, 2'S, 3'R) -  $\Delta^{8'}$  - 5' - hidroxí -  
- 4' - oxo - 3,4 - metilenodioxí - 8.1', 7.3' - lignana;

Lt - 6: (7R, 8S, 1'S, 2'R, 3'R, 4'R) -  $\Delta^{8'}$  - 2', 4' -  
- dihidroxí - 5' - oxo - 3,4 - metilenodioxí - 8.1', 7.3' - ligna-  
na (Canelina C);

Lt - 7: (2S, 3S, 5S) e (2R, 3S, 5R) - 5 - alila - 5 -  
- metoxi - 3 - metil - 2 - piperonila - 2,3,5,6 - tetrahydro - 6  
- oxobenzofurano;

Lt - 8: 7 - alila - 6 - hidroxí - 5 - metoxi - 2 -  
- (3' - metoxi - 4', 5' - metilendioxifenil) - 3 - metilfurano.

A substância Lt - 5 foi aqui descrita pela primeira vez. As demais, já registradas na literatura, tinham sido isoladas em outras espécies de Licaria, Aniba e Ocotea.

## ABSTRACT

The benzene extract of the tree Licaria tenuicarpa Kesterm. (Lauraceae), collected near Manaus, Amazonas, was studied. The separation of eight compounds was accomplished using preparative thin layer and column chromatography.

A combination of spectroscopic methods - proton and carbon -  $^{13}$  nuclear magnetic resonance, infrared, ultraviolet and mass spectrometry - as well as comparison with data published in the literature and hydrogenation, permitted identification of the following substances:

Lt - 1: (2S, 3S) - 6 - 0 - allyl - 5 - methoxy - 3 - methyl - 2 - piperonyl - 2,3 - dihydrobenzofuran;

Lt - 2: (2S, 3S) - 6 - 0 - allyl - 5 - methoxy - 2 - (3' - methoxy - 4',5' - methylenedioxyphenyl) - 3 - methyl - 2,3 - dihydrobenzofuran;

Lt - 3: (2S, 3S) and (2R, 3S) - 4 - allyl - 5 - methoxy - 3 - methyl - 2 - piperonyl - 2,3,4,7 - tetrahydro - 6 - oxobenzofuran (Burchelin);

Lt - 4: (2S, 3S, 5S) - 5 - allyl - 5 - methoxy - 3 - methyl - 2 - piperonyl - 2,3,5,6 - tetrahydro - 6 - oxobenzofuran;

Lt - 5: (7S, 8R, 1'S, 2'S, 3'R) -  $\Delta^{8'}$  - 5' - hydroxy - 4 - oxo - 3,4 - methylenedioxy - 8.1', 7.3' - lignan;



Lt - 6: (7R, 8S, 1'S, 2'R, 3'R, 4'R) -  $\Delta^8$  - 2', 4' -  
- dihydroxy - 5' - oxo - 3,4 - methylenedioxy - 8.1', 7.3' - lignan  
(Canelin C);

Lt - 7: (2S, 3S, 5S) and (2R, 3S, 5R) - 5 - allyl - 5 -  
- methoxy - 3 - methyl - 2 - piperonyl - 2,3,5,6 - tetrahydro - 6 -  
- oxobenzofuran;

Lt - 8: 7 - allyl - 6 - hydroxy - 5 - methoxy - 2 -  
(3' - methoxy - 4',5' - methylenedioxyphenyl) - 3 - methylfuran.

Of these, substance Lt - 5 is reported here for the first time. All of the others, which were previously reported in the literature, have also been isolated from other species of Licaria, Aniba and Ocotea.

B I B L I O G R A F I A

- 1 - Haworth, R. D., J. Chem. Soc., London, 448 (1942).
- 2 - Gottlieb, O. R., Rev. Latinoamer. Quim. 5, 1 (1974).
- 3 - Kupchan, S. M., Stevens, K. L., Rolping, E., Sickles, B. R. Sneden, A. T., Miller, R. W., Bryan, R. F., J. Org. Chem. 43, 586 (1978).
- 4 - Aiba, C. J., Braz Filho, R., Gottlieb, O.R., Phytochemistry. 12, 413 (1973).
- 5 - Braz Filho, R., Figliuolo, R., Gottlieb, O. R., Phytochemistry, 19, 659 (1980).
- 6 - Gottlieb, O. R., Maia, J. G. S., Ribeira, M.N.S., Phytochemistry, 15, 773 (1976).
- 7 - Gottlieb, O. R., Leão da Silva, M. e Ferreira, Z. S., Phytochemistry, 14, 1825 (1975).
- 8 - K. Nakanishi, "Infrared Absorption Spectroscopy - Practical", 2ª edição, Nankodo Company Limited, Tokyo (1964).
- 9 - Franca, N. C. e Gottlieb, O. R. Phytochemistry, 13, 2839 (1974).

B I B L I O G R A F I A

- 1 - Gottlieb, O. R., Rev. Latinoamer. Quim. 5, 1 (1974).
- 2 - Haworth, R. D., J. Chem. Soc., London, 448 (1942).
- 3 - Kupchan, S. M., Stevens, K. L., Rolping, E., Sickles, B. R. Sneden, A. T., Miller, R. W., Bryan, R. F., J. Org. Chem. 43. 586 (1978).
- 4 - Aiba, C. J., Braz Filho, R., Gottlieb, O. R., Phytochemistry. 12, 413 (1973).
- 5 - Braz Filho, R., Figliuolo, R., Gottlieb, O. R., Phytochemistry, 19, 659 (1980).
- 6 - Gottlieb, O. R., Maia, J. G. S., Ribeiro, M. N. S., Phytochemistry, 15, 773 (1976).
- 7 - Gottlieb, O. R., Leão da Silva, M. e Ferreira, Z. S., Phytochemistry, 14, 1825 (1975).
- 8 - K. Nakanishi, "Infrared Absorption Spectroscopy - Practical", 2a. edição, Nankodo Company Limited, Tokyo (1964).
- 9 - Franca, N. C. e Gottlieb, O. R. Phytochemistry, 13, 2839 (1974).

- 10 - Aiba, C. J., Fernandes, J. B., Gottlieb, O. R. e Maia, J. G. S., Phytochemistry, 14, 1597 (1975).
- 11 - Andrade, C. H. S., "Estudo Químico de Aniba ferrea Kubitzki", Tese de Doutorado, São Paulo (1978).
- 12 - Gottlieb, O. R., Mourão, J. C., Yoshida, M., Mascarenhas, Y. P., Rodrigues, M., Rosenstein, R. D. e Tomita, K., Phytochemistry, 16, 1003 (1977).
- 13 - Aiba, C. J., Alvarenga, M. A., Castro, C., O., Giesbrecht, A. M., Gottlieb, O. R. e Pagliosa, F. M., Phytochemistry, 16, 741 (1977).
- 14 - Dyer, J. R., "Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds", pg. 34, Prentice - Hall, Inc., Englewood Cliffs, NY (1965).
- 15 - Lima, O. A., Gottlieb, O. R. e Magalhães, M. T., Phytochemistry, 11, 2031 (1972).
- 16 - Alvarenga, M. A., Brockson, U., Castro, C., O., Gottlieb, O. R., e Magalhães, M. T., Phytochemistry, 16, 1797 (1977).
- 17 - Wenkert, E., Gottlieb, H. E., Gottlieb, O. R., Pereira, M. O. da S. e Formiga, M. D., Phytochemistry, 15, 1547 (1976).



- 18 - Bülow, M. V. von, Franca, N. C., Gottlieb, O. R. e Puentes Suarez, A. M., Phytochemistry, 12, 1805 (1973).
- 19 - Gottlieb, O. R., Koketsu, M. Moura, L. L., Moreira, A. e Magalhães, An. Acad. Brasil. Ciênc., 42, 143 (1970).
- 20 - Martinez, J. C., Maia, J. G. S., Yoshida, M. e Gottlieb, Phytochemistry; 19, 474 (1980).
- 21 - Alvarenga, M. A., Castro, C., O., Giesbrecht, A. M. e Gottlieb, O. R., Phytochemistry, 16, 1801 (1977).
- 22 - Aiba, C. J., Gottlieb, O. R., Pagliosa, F. M., Yoshida, M. e Magalhães, M. T., Phytochemistry, 16, 745 (1977).
- 23 - Gottlieb, O. R. (1978) Progress in the Chemistry of Organic Natural Products, 35,1.
- 24 - Alegrio, L. V., "Estudo químico de Licaria armeniaca (Ness) Kosterm, Tese de Mestrado, Rio de Janeiro (1980).
- 25 - Wehrli, F. W. and Wirthlin, T. "Interpretation of Carbon - 13 NMR Spectra", pgs. 28, 29, Heyden & Son Ltd., London (1976).
- 26 - Giesbrecht, A. M., Franca, N. C., Gottlieb, O. R., Phytochemistry, 13, 2285 (1974).

- 27 - Giesbrecht, A. M., "Arilpropanoides de Licaria canella",  
*Tese de Doutorado*, São Paulo (1973).
- 28 - Gottlieb, O.R., Phytochemistry, 11, 1537 (1972).
- 29 - Gottlieb, O. R., Maia, J. G. S. e Mourão, J. C.,  
Phytochemistry, 15, 1289 (1976).