

- 1981b— Chemogeography of *Aniba* (Lauraceae). *Plant Syst. Evol.*, 137: 281-289.
- GOTTLIEB, O.R. & MORS, W.B.
1959 — Isolation of 5,6-dehydrokawain from *Aniba firmula* Mez. *J. Org. Chem.*, 24: 17-18.
- MASCARENHAS, Y.P. & GOTTLIEB, O.R.
1977 — Structure of aniba-dimer A isolated from *Aniba gardneri*. *Phytochemistry*, 16: 301-302.
- MORS, W.B.; MAGALHÃES, M.T.; LIMA, O.A.; GOTTLIEB, O.R.
1962 — Isolamento e síntese de 11-metoxi-iangonina e de 5,6-dehidrometisticina. *Anais assoc. brasil. quím.*, 21: 7-12.
- REZENDE, C.M.A. da M.; BÜLOW, M.V. VON; GOTTLIEB, O.R.; PINHO, S.L.V.; ROCHA, A.I. da
1971 — The 2-pyrones of *Aniba* species. *Phytochemistry*, 10: 3167-3172.
- SANTOS, M.M. dos; MESQUITA, A.A.L.; GOTTLIEB, O.R.
1982 — Estirilpironas de *Aniba kappleri*. *Acta Amazonica*, 12: no prelo.

(Aceito para publicação em 23/06/82)

A Química de Lauráceas Brasileiras. LXX. Estirilpironas de *Aniba kappleri*

Margarida M. dos Santos
Antônio A. L. Mesquita
Universidade Federal de Minas Gerais
Otto R. Gottlieb
Universidade de São Paulo

Um estudo botânico assinalou a existência no gênero *Aniba* (família Lauraceae) de 41 espécies distribuídas em dois grupos morfológicos (Kubitzki, 1982). Estes grupos se caracterizam por uma composição química diversa, as espécies do primeiro grupo contendo neolignanas (Gottlieb, 1977) e as do segundo grupo contendo pironas (Gottlieb, 1972). É interessante assinalar que até hoje nenhuma espécie de *Aniba* revelou possuir ambos os tipos estruturais (Gottlieb & Kubitzki, 1981b). A homogeneidade do gênero é indicada assim mesmo pela presença, praticamente em todas as espécies analisadas, de esteres benzílicos dos ácidos benzóico e salicílico e de alcalóides benziltetraidroisoquinolínicos (Ferreira *et al.*, 1980). Este fato possibilita o seu tratamento químiossistemático unificado (Gottlieb, 1980).

Em continuação aos estudos sobre a composição química de lauráceas brasileiras (parte LXIX: Haraguchi *et al.*, 1982), analisamos *Aniba kappleri* Mez, uma espécie arbórea que

ocorre na periferia da Amazônia em direção ao extremo Nordeste da América do Sul. Do ponto de vista morfológico, a espécie foi classificada como pertencente ao segundo grupo acima mencionado e deveria, portanto, conter pironas. O presente trabalho confirma a hipótese indicando a existência de 4-metoxi-6-(3',4'-metilenodioxo-E-estiril)-2-pirona (1) e de 4-metoxi-6-(3',4'-dimetoxi-E-estiril)-2-pirona (2). Estas substâncias foram obtidas por fracionamento cromatográfico do extrato benzênico do lenho. Do líquido de recristalização de 2, obteve-se um de seus dímeros (3). Se 3 já existisse no extrato, dificilmente teria acompanhado o monômero (2) na passagem pela coluna de gel de sílica. Por isto, é provável que 2 se tenha transformado em 3, após separação do extrato ou durante a recristalização, por fotodimerização. Uma reação deste tipo já havia sido observada por nós para outra estirilpirona (Gottlieb *et al.*, 1975). A substância 3 deve, portanto, ser considerada um artefato.

Entre os outros constituintes do extrato encontram-se benzoato de benzila (4), salicilato de benzila (5) e 2,6-diidroxibenzoato de benzila (6), além de sitosterol (7), ácido octacosanoico (8) e rhamnocitrina (7-O-metilkaempferol, 9).

PARTE EXPERIMENTAL

De um espécimen de *A. kappleri* do Amapá, identificado por João Murça Pires, coletou este mesmo botânico uma amostra de tronco. Separada a casca, foi sua madeira reduzida a serragem (2.8 kg) e extraída sucessivamente com benzeno e com etanol pelo químico Mauro Taveira Magalhães. O extrato benzênico (100 g) foi cromatografado em coluna de gel de sílica (600 g), coletando-se frações de 120 ml com C₆H₆-CHCl₃ 5:1 e 2:1 (frs. 1-32), 2:1 e 1:1 (frs. 33-85), 1:1 (frs. 86-116, 117-127, 128-143, 144-193), 0:1 (frs. 194-382). O resíduo de evaporação das frações 1-32 (49 g) foi separado por cromatografia em coluna seca de gel de sílica em 5 (5 g), 4 (35 g) e (6 g). O resíduo das frações 86-116 (1.7 g), por recristalização em MeOH, deu a substância 7 (750 mg). O resíduo das frações 117-127 (6 g), por recristalização em EtOH, deu a substância 1 (600 mg). O resíduo das frações 128-143 (3 g), por recristalização em EtOH, deu a substância 2 (220 mg). A solução filtrada foi evaporada e o resíduo, após recristalização em EtOH, deu a substância 3 (270 mg). O resíduo das frações 144-193 (5 g) foi recromatografado em coluna de gel de sílica, CHCl₃ eluindo a substância 8 (60 mg) e CHCl₃-MeOH 99:1 eluindo a substância 9 (3 mg). O resíduo das frações 194-382 (6.5 g) foi lavado com MeOH. A parte insolúvel foi recromatografada em coluna de gel de sílica, CHCl₃ eluindo a substância 9 (220 mg). O extrato etanólico (20 g), por um processo de fracionamento análogo, deu quantidades adicionais das substâncias 5, 4 e 6 (ao todo 90 mg), 7 (30 mg) e 1 (50 mg).

As identificações das substâncias foram efetuadas por comparação de suas características, pontos de fusão (exceto para os óleos 4, 5 e 6) e espectros no ultravioleta, no infravermelho, de ressonância magnética protônica

e de massas, com as características análogas registradas na literatura para 1, previamente isolada de *Aniba heringerii* Vattimo (Mors *et al.*, 1962) e de *A. panurensis* (Meissn.) Mez (Motidome *et al.*, 1982); 2, previamente isolada de *A. canelilla* (H.B.K.) Mez (Rezende *et al.*, 1971) e de *A. panurensis* (Motidome *et al.*, 1982); 3, previamente obtida por fotodimerização de 2 (Barth *et al.*, 1967); 4 e 5, previamente isoladas de muitas espécies de *Aniba* (Gottlieb & Kubitzki, 1981a, 1981b); 6, inédita como substância natural, cuja metilação (Me₂SO₄, K₂CO₃, Me₂CO) deu 2,6-dimetoxibenzoato de benzila, previamente isolado de *A. ferrea* Kubitzki (Andrade *et al.*, 1980); e 9, inédita para o gênero *Aniba*, previamente isolada de espécies das famílias Fabaceae, Hippocastanaceae, Rhamnaceae e Zingiberaceae (Gottlieb, 1975).

SUMMARY

The trunk wood of *Aniba kappleri* Mez (family Lauraceae) contains besides sitosterol, octacosanoic acid and rhamnocitrin (7-O-methylkaempferol), three esters, namely benzyl benzoate, benzyl 2-hydroxybenzoate and benzyl 2,6-dihydroxybenzoate, and two α -pyrones, namely 4-methoxy-6-(E)-(3',4'-methylenedioxystryryl)-2-pyrone and 4-methoxy-6-(E)-(3',4'-dimethoxystryryl)-2-pyrone. A dimer of the latter compound, which was obtained additionally, is considered to be an artifact.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelas bolsas concedidas e à FINEP pelo apoio financeiro ao programa de pesquisas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, C.H.S.; BRAZ FILHO, R.; GOTTLIEB, O.R.
1980 — Neolignans from *Aniba ferrea*. *Phytochemistry*, 19: 1191-1194.
- BARTH, K.D.; EDWARDS, R.L.; JONES, D.W.; MIR, I.
1967 — The photodimerization of hispidin analogues, a proton magnetic resonance study. *J. Chem. Soc.*, C: 413-419.
- FERREIRA, Z.S.; GOTTLIEB, O.R. & ROQUE, N.F.
1980 — Chemosystematic implications of benzyltetrahydroisoquinolines in *Aniba*. *Biochem. Syst. Ecol.*, 8: 51-54.

GOTTLIEB, O.R.

1972 — Chemosystematics of the Lauraceae. **Phytochemistry**, 11: 1537-1570.

1975 — Flavonols, ps. 296-375. In: Harbone, J.B., Mabry, T.J. & Mabry, H. (eds.) **The Flavonoids**. London, Chapman & Hall.

1977 — Neolignans. **Progr. Chem. Org. Nat. Prod.**, 35: 1-37.

1980 — Towards a scientific status for micromolecular systematics. **Acta Amazonica**, 10: 845-862.

GOTTLIEB, O.R. & KUBITZKI, K.

1981a— Chemogeography of **Aniba** (Lauraceae). **Plant Syst. Evol.**, 137: 281-289.

1981b— Chemosystematics of **Aniba**. **Biochem. Syst. Ecol.**, 9: 5-12.

GOTTLIEB, O.R.; VELOSO, D.P.; PEREIRA, M.O. da S.

1975 — The photodimerization of 4-methoxy-6-(E)-styryl-2-pyrone. **Rev. Latinoamer. Quím.**, 6: 188-190.

HARAGUCHI, M.; MOTIDOME, M.; YOSHIDA, M.; GOTTLIEB, O.R.

1982 — Neolignans from **Ocotea catharinensis**. **Phytochemistry**, no prelo.

KUBITZKI, K.

1982 — Monograph on **Aniba**. **Flora Neotropica**, no prelo.

MORS, W.B.; MAGALHÃES, M.T.; LIMA, O.A.; GOTTLIEB, O.R.

1962 — Isolamento e síntese de 11-metoxi-iangonina e de 5,6-de-hidrometisticina. **Anais assoc. brasil. quím.**, 21: 7-12.

MOTIDOME, M.; GOTTLIEB, O.R.; KUBITZKI, K.

1982 — Styrylpyrones of **Aniba panurensis** and **A. permollis**. **Acta Amazonica**, 12: no prelo.

REZENDE, C.M.A. da M.; BÜLOW, M.V. VON;

GOTTLIEB, O.R.; PINHO, S.L.V.; ROCHA, A.I. da

1971 — The 2-pyrones of **Aniba** species. **Phytochemistry**, 10: 3167-3172.

(Aceito para publicação em 07/06/82)