

CONSTITUINTES QUÍMICOS ISOLADOS DE *SIMIRA GLAZIOVII* (K. SCHUM) STEYERM. E A ATRIBUIÇÃO DOS DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DOS ÁTOMOS DE CARBONO E HIDROGÊNIO DO ALCALÓIDE OFIORINA E SEUS DERIVADOS

Ana Beatriz F. D' O. Bastos, Mário Geraldo de Carvalho* e Javier Rincón Velandia

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 23851-970 Seropédica - RJ
Raimundo Braz-Filho

Setor de Química de Produtos Naturais, LCQUI, CCT, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 28015-620 Campos - RJ

Recebido em 18/12/00; aceito em 10/9/01

CHEMICAL CONSTITUENTS FROM *SIMIRA GLAZIOVII* (K. SCHUM) STEYERM. AND ^1H AND ^{13}C NMR ASSIGNMENTS OF OFIORINE AND ITS DERIVATIVES. Chromatographic fractionation of bark extracts from *Simira glaziovii* (Rubiaceae) afforded the steroids β -sitostenone, stigmastenone, β -sitosterol and stigmasterol, methyl *trans*-4-hidroxy-3-metoxycinamato (**1**), the alkaloids harmane (**2**) and the new stereoisomer of ofiorine B (**3**). The structures were established by ^1H and ^{13}C NMR, including 2D techniques and mass spectral analysis, of the natural products and pentaacetylglucoside (**4a**) and β -carbolina monoterpene tetraacetylglucoside (**5**, 1,22-lactamylalósido) derivatives obtained by chemical transformations.

Keywords: *Simira glaziovii*; Rubiaceae; steroids; harmane; (-)-ofiorine.

INTRODUÇÃO

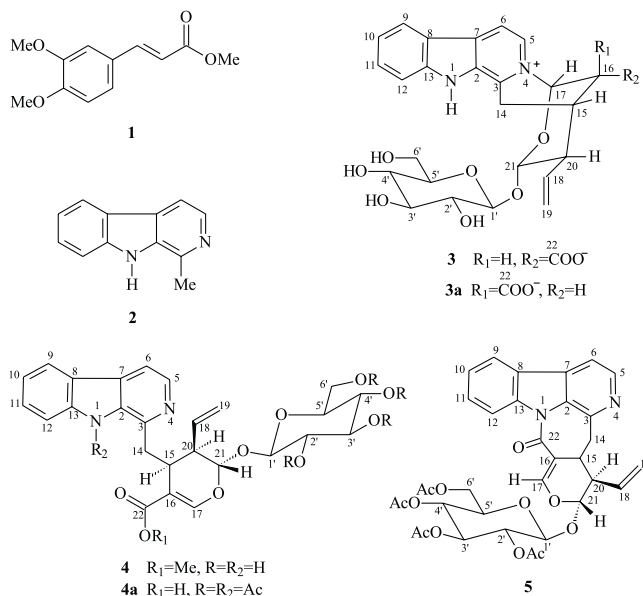
Plantas do gênero *Simira* vem despertando interesse devido principalmente às atividades fototóxicas apresentadas por alguns de seus constituintes químicos e pelas informações etnomédicas sobre o tratamento de manchas na cavidade oral e dentária¹ com cascas frescas de *S. rubescens*. A literatura registra resultados de estudos químicos das espécies *S. Maxonii*²⁻⁴, *S. mexicana*⁵, *S. Salvadorensis*⁶ e *S. rubra*⁶. Foram identificados, além de policetídeos, alcalóides fotossensibilizantes furoquinolínicos e β -carbolínicos^{5,6}. Os alcalóides harmana, maxonina e strictosamida aparecem como os mais comuns neste gênero⁷.

Este artigo descreve o primeiro estudo fitoquímico de um espécimen de *S. glaziovii* (K. Schum) Steyerm, que permitiu o isolamento e a caracterização dos esteróides β -sitostenone, estigmastenone, β -sitosterol and estigmasterol, 3,4-dimetoxycinamato de metila (**1**), o alcalóide harmana (**2**), conhecido como 1-metil- β -carbolina, aribina, loturina ou passiflorina, isolado anteriormente de *Arariba rubra* e *Passiflora incarnata*⁷, e o alcalóide ofiorina B (**3**), encontrado em *Ophiorrhiza japonica* e *O. kuroiwai* (Rubiaceae)⁸. Com exceção do alcalóide harmana, os demais constituintes estão sendo caracterizados pela primeira vez no gênero *Simira*.

O tratamento do alcalóide ofiorina (**3**), epímero no átomo de carbono C-16 da ofiorina A (**3a**), com diazometano (CH_2N_2) forneceu o produto rearranjado conhecido como lialosídeo (**4**). A preparação dos dois novos derivados da ofiorina B (**4a** e **5**) e a análise dos dados espectrométricos de RMN ^1H e ^{13}C (1D e 2D) permitiu caracterizar o alcalóide **3** e estabelecer a completa atribuição dos deslocamentos químicos dos átomos de hidrogênio e carbono, eliminando-se inclusive equívocos registrados na literatura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O fracionamento cromatográfico do extrato metanólico das cascas de *S. glaziovii* forneceu além dos alcalóides harmana (**2**) e (-)-



ofiorina (**3**), a mistura de β -sitosterol, estigmasterol e 3,4-dimetoxycinamato de metila (**1**). O alcalóide **3** apresentou dados espectrométricos semelhantes aos da (+)-ofiorina B já registrada na literatura⁸ e, levando em consideração de que se trata de um glicosídeo natural, identificou-o como o novo estereoisômero deste alcalóide. Do extrato hexânico foi identificada a mistura de sitostenona e estigmastenona. Os derivados **4a** e **5** estão sendo registrados pela primeira vez na literatura.

Os esteróides, o éster **1** e o alcalóide harmana (**2**) foram identificados através da análise dos dados fornecidos pelos espectros IV e RMN ^1H e ^{13}C comparados com valores registrados na literatura⁹⁻¹⁵.

O espectro de RMN ^1H de **3** mostrou sinais de seis hidrogênios aromáticos da unidade β -carbolínica. Picos transversais correspondentes às interações heteronucleares de átomos de carbono e hidrogênio observados nos espectros 2D HMQC ($^1\text{J}_{\text{CH}}$) e HMBC ($^2\text{J}_{\text{CH}}$) permiti-

*e-mail: mgeraldo@ufrj.br

ram identificar os sinais dos carbonos hidrogenados e quaternários desta unidade aromática (C₁₁H₆N₂), Tabela 1. Além disso, a análise dos espectros de RMN ¹H e ¹³C (1D e 2D) conduziu às seguintes deduções: a) A presença do grupo vinila foi reconhecida pelos sinais dos carbonos: metínico CH-18 [δ_c 134,70 e δ_H 5,76 (ddd, 6,4, 10,8 e 17,2 Hz)] e metilênico CH₂-19 [δ_c 120,90 e δ_H 5,25 (d, 10,8 Hz) e 5,27 (d, 17,2 Hz)]; b) A unidade de β -glicopiranosila foi proposta através dos sinais dos átomos de carbono oxigenados metínicos CH-1' [δ_c 99,74 e δ_H 4,34 (d, 8,8 Hz, H-1' em posição axial), carbono anomérico], CH-2' [δ_c 73,15 e 2,90 (t, J=8,8 Hz)], CH-3' [δ_c 76,76 e δ_H 3,10 (m)], CH-4' [δ_c 69,80 e δ_H 3,00 (m)] e CH-5' [δ_c 77,00 e δ_H 2,80 (m)] e metilênico CH₂-6' [δ_c 60,57 e δ_H 3,51 (m) e 3,20(m)]. A comparação destes dados espectrométricos com valores registrados na literatura⁸ para alcalóides β -carbolfínicos glicosilados contendo grupo vinila permitiu destacar a presença de sinais remanescentes nos espectros de RMN ¹³C em δ_c 94,22, 89,00 (carbinólicos), 47,64, 46,59 e 31,04 e δ_c 175,60 (compatível para ácido carboxílico). Estes dados revelaram-se semelhantes aos deslocamentos químicos descritos para os alcalóides ofiorinas A e B (Tabela 1). Surpreendentemente, o sinal do CH₂-14 não foi detectado no espectro registrado em D₂O, sendo observado em δ_c 24,00 (CH₂) no espectro registrado em MeOH-d₄. O pico em m/z 513 ([M+1], 55%, C₂₆H₂₉O₉N₂, Esquema 1) observado no espectro de massas (FAB-MS) revelou-se em acordo com a fórmula molecular C₂₆H₂₈O₉N₂ correspondente às estrutu-

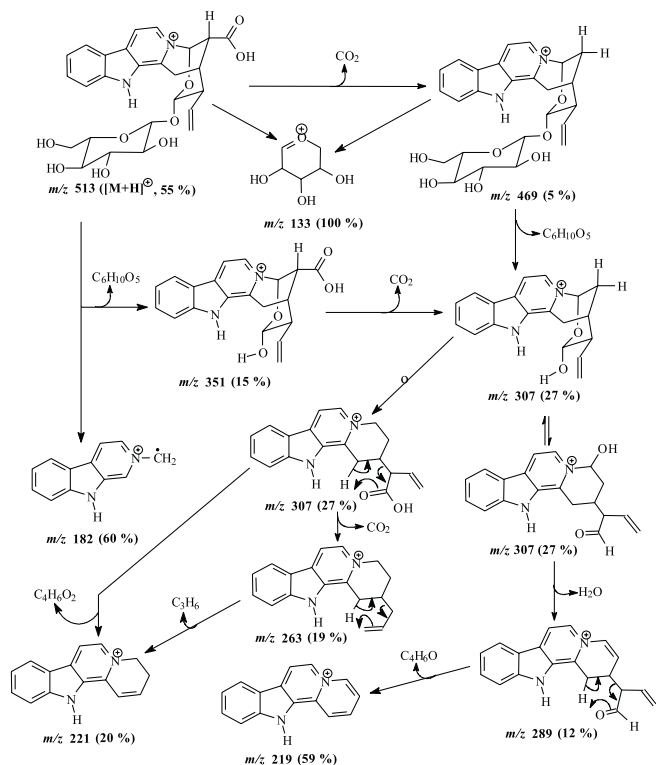
ras destas substâncias alcaloídicas. A análise comparativa dos dados obtidos dos espectros de RMN¹H e ¹³C registrados em D₂O (Tabela 1), incluindo-se experimentos 1D e 2D (HMQC e HMBC), permitiu distinguir entre os dois epímeros ofiorinas B (**3**) e A (**3a**), caracterizando-se o alcalóide indólico isolado de *Simira glaziovii* como ofiorina B (**3**) e fazer as atribuições inequívocas dos deslocamentos químicos dos carbonos desta substância. A leitura da rotação óptica de **3**, [α]_D: -13,95 (c 0,043, MeOH), a igualdade entre os valores dos deslocamentos químicos de ¹H e ¹³C com os da ofiorina B registrada na literatura⁸ e levando em consideração de se tratar de um glicosídeo natural postulou-se a configuração (-)-ofiorina para a substância isolada de *S. glaziovii* e correspondendo a um novo estereoisômero da (+)-ofiorina B registrada na literatura com [α]_D: +18,0⁸.

A análise detalhada dos espectros de massas confirmou a facilidade de fragmentação do alcalóide **3** no espectrômetro de massas. O espectro obtido com ionização por FAB-MS (glicerol como matriz, Esquema 1) revelou diferenças significativas quando comparado com o registrado por ionização química (CI-MS, Esquema 2). O FAB-MS mostrou o pico [M+1] em m/z 513 (55%, C₂₆H₂₉O₉N₂), e picos adicionais em m/z 469 [5%, m/z 513 - 44 (CO₂), C₂₅H₂₉O₇N₂], 351 [15%, m/z 513 - 162 (C₆H₁₀O₅), C₂₀H₁₉O₄N₂], 307 [27%, m/z 513 - 44(CO₂) - 162 (C₆H₁₀O₅) e/ou m/z 513 - 162 (C₆H₁₀O₅) - 44(CO₂), C₁₉H₁₉O₂N₂], 219 (59%, C₁₅H₁₁N₂), 182 (60%, C₁₂H₁₀N₂) e 133 [100%, C₅H₉O₄],

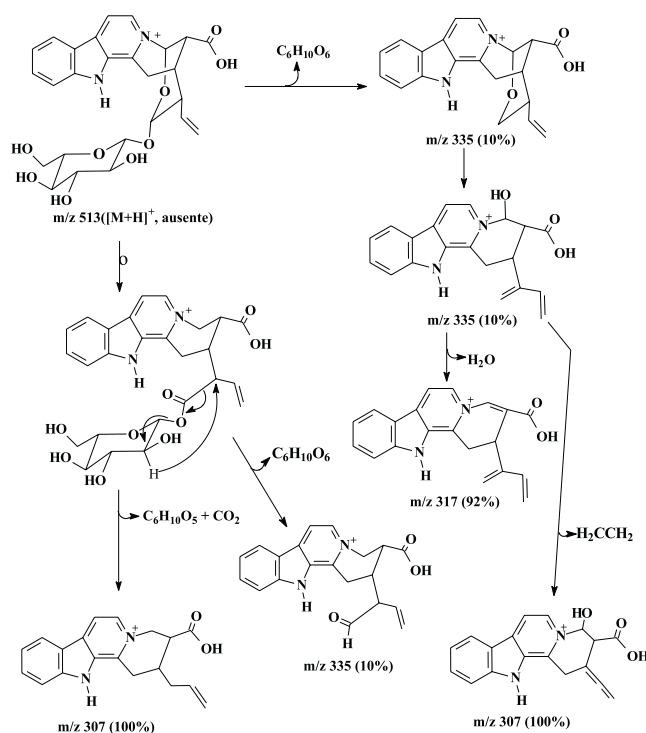
Tabela 1. Dados de RMN¹H (400 MHz) e ¹³C (100 MHz) de **3** e comparação com os deslocamentos químicos de carbono-13 das ofiorinas A (**3a**) e B (**3**) registrados na literatura⁸ (solvente D₂O)*

C	3					
	δ_c^8		HMQC		HMBC	
	3a	3	δ_c	δ_H	² J _{CH}	³ J _{CH}
2	134,8	135,6	135,9	-	-	H-6
3	146,6	146,4	138,8	-	-	H-5,H17
5	136,9	136,8	133,3	8,6 (d,J=6,8)	H-6	H-17
6	135,9	135,8	118,0	8,3 (d,J=6,8)	H-5	-
7	140,2	140,4	130,2	-	-	H-5,H9
8	122,1	121,9	119,2	-	-	H-6,H-10,H-12
9	124,6	124,5	123,4	8,1 (d,J=8,0)	-	H-11
10	119,2	119,2	122,7	7,1 (t,J=8,0)	-	-
11	125,5	125,5	132,6	7,4 (t,J=8,0)	-	-
12	115,4	115,3	113,3	7,6 (d,J=8,0)	H-11	H-10
13	135,8	134,7	144,1	-	-	H-9,H-11
14	26,0	29,1	24,0 ^b	3,5	-	-
15	33,0	33,3	31,0	3,0 (m)	-	-
16	49,8	47,4	46,6	3,3	-	H-14
17	91,7	91,5	89,0	6,6 (sl)	H-16	H-5
18	134,8	134,8	134,7	5,7 (dd,J=6,4;10,8;17,2)	2H-18	-
19	121,9	122,3	120,9	5,2 (dl,J=10,8) 5,3 (dl,J=17,2)	-	-
20	48,8	46,0	47,6	2,8 (m)	-	2H-19,H-16,H-1'
21	98,2	98,2	94,2	4,6 (d,J=9,6)	-	H-17,H-19
22	176,9	177,4	175,6	-	H-16	-
1'	101,8	102,2	99,7	4,4 (d,J=8,8)	H-2'	-
2'	75,4	75,4	73,5	2,9 (t,J=8,8)	H-3'	-
3'	78,8	78,9	76,6	3,1 (m)	H-2'	-
4'	72,2	72,2	69,8	3,0 (m)	H-3'	-
5'	78,4	78,3	77,0	2,8 (m)	H-4'	-
6'	63,3	63,2	60,6	3,5(m) 3,2(m)	-	-

*Os sinais de átomos de carbono C, CH e CH₃ foram reconhecidos pela análise comparativa dos espectros de RMN ¹³C-HBBD e RMN ¹³C-DEPT. O espectro 2D ¹H-¹H-COSY foi também utilizado. Os deslocamentos químicos e constantes de acoplamento (J) dos sinais de hidrogênio foram deduzidos do espectro 1D de RMN¹H. ^b.sinal observado no espectro obtido em MeO-D₄.



Esquema 1. Proposta de fragmentação do alcalóide 3 no espectrômetro de massas usando ionização por FAB (modo positivo, glicerol como matriz)



Esquema 2. Proposta de fragmentação do alcalóide 3 no espectrômetro de massas usando ionização química (CI)

como resumido no Esquema 1. No CI-MS o pico m/z 513 ($[M+1]$) não foi observado e os picos principais apareceram em m/z 335 [10%, m/z 513 ($C_{26}H_{29}O_9N_2$) - 178 ($C_6H_{10}O_6$), 329 [27%, m/z 513 - 184 ($C_5H_{12}O_7$), $C_{21}H_{17}O_2N_2$], 317 [92%, m/z 335 - 18 (H_2O), $C_{20}H_{17}O_2N_2$] e 307 [100%, m/z 335 - 28 ($CH_2=CH_2$), $C_{18}H_{15}O_3N_2$] (Esquema 2). Todos estes picos podem ser atribuídos a fragmentos formados através de reações relativamente simples, informativas e previstas pela estrutura 3, como revelam resumidamente os Esquemas 1 e 2.

A reação de 3 com diazometano forneceu o produto rearranjado lialosilato de metila (4)¹⁶, como descrito na literatura⁸. A formação deste produto serviu como um dado adicional para confirmação da estrutura proposta.

A acetilação de 3 com anidrido acético na presença de piridina forneceu dois produtos (4a e 5). A análise dos dados espectrométricos obtidos por RMN ¹H e ¹³C e comparação com os valores atribuídos para o alcalóide 3 permitiu propor as estruturas 4a e 5 para os derivados acetilados (Tabelas 2 e 3).

As informações obtidas dos espectros 2D (HMQC e HMBC) dos produtos 4a e 5 permitiram identificar os sinais dos átomos de carbono hidrogenados e quaternários da unidade β-carbolínica e verificar as diferenças correspondentes às estruturas de 3 e 4a e 5 (Tabelas 2 e 3). As principais diferenças entre os dados dos produtos 4a e 5 e a ofierina B (3) podem ser resumidas com base na: a) ausência dos sinais de átomos de carbono em δ_c 89,0 (CH-17) e 46,59 (CH-16) e hidrogênio em δ_H 6,6 (sl, H-17) e 3,3 (m, H-16) nos espectros de 4a e 5; b) presença dos sinais do CH-17 [4a/5: δ_c 147,6/150,9 e δ_H 6,95 (d, 2,8 Hz)/7,80 (d, 2,8Hz)] e C-16 (4a/5: δ_c 114,6/112,6); c) ausência do sinal em δ_c 175,6 (C-22) nos espectros dos produtos (4a e 5) e a presença dos sinais de átomos de carbono carbonílicos (C-22) envolvidos em sistemas conjugados α,β-insaturados (4a/5: δ_c 167,7/166,3). Os espectros HMBC revelaram picos transversais correlacionando interação spin-spin através de três ligações (³J_{CH}) entre os sinais de C-22 (4a/5: δ_c 167,7/166,3) e H-17 [4a/5: δ_H 6,95

(d, 2,8 Hz)/7,80 (d, 2,8Hz)] (item b); d) os deslocamentos químicos e a multiplicidade dos sinais dos carbonos metílicos e metilênicos da unidade β-glicopiranosídica revelaram-se compatíveis com a presença dos quatro grupos acetoxílicos (Tabelas 2 e 3); e) a análise adicional da região de absorção dos grupos acetoxílicos [(AcO)₅ em 4a e (AcO)₄ em 5] nos espectros HMQC e HMBC, facilitada através de expansões espectrais, permitiu reconhecer os sinais dos átomos de carbono e hidrogênio ligados entre si (¹J_{CH}) nos grupos metílicos e dos átomos de carbono carbonílicos com os hidrogênios metílicos (²J_{CH}) das unidades acetoxílicas.

Todos estes dados e a avaliação da reação realizada por tratamento de 3 em meio básico permitiram postular a formação de 4 como consequência da abstração inicial do H-16, a formação ligação dupla entre os átomos de carbono C-16 e C-17 e a neutralização da carga positiva localizada no nitrogênio N-4. A acetilação posterior de 4a produziu o derivado 5. O ataque nucleofílico do átomo de nitrogênio N-1 no carbono carbonílico C-22 justifica a ciclização e, conseqüentemente, a formação do produto 5 (Tabelas 2 e 3).

PARTE EXPERIMENTAL

Procedimentos experimentais gerais: Os pontos de fusão foram determinados em placa aquecida de Kofler e não foram corrigidos. Os espectros infra-vermelho (IV) foram registrados em pastilhas de KBr no espectrômetro 1420 da Parkin-Elmer. Os espectros de RMN foram registrados nos aparelhos UN-400 (¹H: 400 MHz e ¹³C: 100 MHz) da Varian e AC-200 (¹H: 200,13 MHz e ¹³C: 50,3 MHz) da Bruker. Os espectros de massas foram obtidos em um espectrômetro VG-Quatro. Nas separações cromatográficas em coluna e camada fina analítica e preparativa usou-se sílica gel da Aldrich ou Merck com granulagem adequada. As placas cromatográficas foram reveladas com luz UV (λ_{max} 254 nm), vapores de iodo e/ou solução alcoólica de vanilina e ácido sulfúrico.

Tabela 2. Dados de RMN ^1H (400 MHz) e ^{13}C (100 MHz) do produto acetilado **4a***

C	HMQC		HMBC	$^1\text{Hx}^1\text{H-COSY}$
	δ_{C}	δ_{H}	$^2\text{J}_{\text{CH}}$ e $^3\text{J}_{\text{CH}}$	
2	134,7	-	H-6	
3	144,3	-	H-5	
5	143,1	8,56 (d; 4,8)		H-6
6	113,2	7,45 (d; 4,8)	H-5	H-5
7	133,4	-	H-9; H-5	
8	124,2	-	H-10	
9	120,8	7,99 (d; 8,0)	H-11	H-10;
10	124,6	7,44 (t; 8,0)	H-12	H-9; H-11
11	130,2	7,61 (t; 8,0)	H-9	H-10; H-12
12	118,5	8,58 (d; 8,0)	H-10	H-11
13	140,7	-	H-11; H-9	
14	33,9	2,20 (m)		
15	34,8	4,50 (ddd; 4,4; 3,2;-)		H-20
16	114,6	-	H-17; H ₂ O	
17	147,6	6,95 (d; 2,8)	H-21	
18	131,5	5,42 (ddd; 16,0; 10,0; 8,0)	H-21	H-19; H-20
19	120,4	5,30 (dd; 16,0; 2,0) 5,40(m)		H-19b,19a
20	42,9	5,04 (dd; 8,0; 2,0)		
21	95,5	2,97 (dm; 6,0)		H-15; H-18
22	167,7	-	H-17	
1'	95,8	4,96 (d; 8,0)		H-2'
2'	70,3	5,04 (t; 8,0)		H-1'; H-3'
3'	72,2	5,30 (t; 9,6)		H-2'; H-4'
4'	68,2	5,13 (t; 9,0)		H-3'; H-5'
5'	72,3	3,80 (dm; 12,8; 2,4)		H-4'; H-6'
6'	61,7	4,20 (dd; 12,8; 2,4) 4,37 (dd; 12,8; 4,8)		H-5'; H-6'b H-5'; H-6'a
H ₃ CCO	20,9; 20,7; 20,6; 20,5; 17,8	2,36; 2,23; 2,10; 2,08; 1,84		
H ₃ CCO	170,6; 170,0; 169,7; 169,5; 169,3		H ₃ C-CO	

*Os sinais de átomos de carbono C, CH e CH₃ foram reconhecidos pela análise comparativa dos espectros de RMN ^{13}C -HBBDD e RMN ^{13}C -DEPT. Os deslocamentos químicos e constantes de acoplamento (J em Hz entre parenteses) dos sinais de hidrogênio foram deduzidos do espectro 1D de RMN ^1H .

Planta: O material vegetal foi coletado na reserva florestal de Tinguá, Nova Iguaçu, RJ, Brasil pelo Professor S. J. da Silva Neto (IB – UFRRJ). A identificação foi feita através de comparação com a excicata (Nº 1513) depositada no herbário do Departamento de Botânica do Instituto de Biologia – UFRRJ.

Extração e separação: As cascas de *S. glaziovii* (K. Schum) Steyerf. foram secas e moídas (930 g) e submetidas à extração através de maceração com hexano até exaustão e depois com metanol. As soluções dos extratos foram concentradas em evaporador rotativo sob vácuo, obtendo-se os resíduos dos extratos hexânico (SGCH, 600 mg) e metanólico (SGCM, 95,7g).

O extrato metanólico foi fracionado por cromatografia em coluna de sílica gel. Foram coletadas 71 frações e reunidas em grupos após análise através de cromatografia em camada fina analítica. Os grupos de frações foram monitorados por bioensaio de letalidade com *Artemia salina*¹⁷, identificando-se as propriedades tóxicas das frações investigadas. O grupo das frações reunidas 26-32 revelou maior toxicidade (DL₅₀ = 223 ppm), enquanto os demais não apresentaram índice significativo de toxidez (DL₅₀ ≅ 1500).

A fração 11-12 foi cristalizada em metanol e obteve-se um material branco cristalino (55 mg) constituído de uma mistura dos esteróides β-sitosterol e estigmasterol e do éster metílico **1**.

A fração 26-32 (21,7g) foi submetida a fracionamento cromatográfico em coluna de sílica gel, usando-se clorofórmio e metanol como eluentes. Foram coletadas 64 frações. A fração 7 (278,0 mg),

que revelou o maior grau de pureza, foi submetida à purificação através de cromatografia em camada delgada preparativa e obteve-se o alcalóide **2** (50 mg, PF 230-231 °C).

A fração 36-43 foi dissolvida em metanol a quente e após o resfriamento da solução forneceu o alcalóide **3** como um precipitado amarelo (4,0 g), pf 178-180 °C, [α]_D: -13,95 (c 0,043, MeOH).

O extrato SGCH (560 mg) foi fracionado através de cromatografia em camada preparativa circular (Chromatotron), usando-se clorofórmio puro como eluente. Obteve-se 25 frações, que foram reunidas em 9 grupos após análise através de cromatografia em camada fina com diferentes eluentes. A análise das frações com espectros IV e RMN ^1H permitiu identificar uma mistura de material alifático e uma mistura de sitosterona e estigmasterona.

Metilação de 3: O alcalóide **3** (100 mg) foi dissolvido em metanol e adicionou-se diazometano em excesso. Após a evaporação do solvente e a análise dos dados fornecidos por espectros de RMN ^1H e ^{13}C do produto confirmou-se a formação do lialosídeo **4** (100 mg)¹⁶, em acordo com a previsão baseada em citação da literatura⁸.

Acetilação de 3: O alcalóide **3** (100 mg) foi dissolvido em piridina (2,0 mL) e adicionou-se anidrido acético (2,0 mL) e, posteriormente, 2 mg de pirrolidinopiridina (PP). A solução foi submetida a refluxo durante 3 h. Após este período e o resfriamento da solução, adicionou-se água gelada (4,0 mL) e extraiu-se com clorofórmio (3 x 10,0 mL). A solução orgânica foi lavada com HCl (10 %) e depois com água. Após secagem com sulfato de sódio anidro, o solvente foi evaporado e o resí-

Tabela 3. Dados de RMN ¹H (400 MHz) e ¹³C (100 MHz) do produto acetilado 5*

C	HMQC		HMBC	¹ Hx ¹ H-COSY
	δ _c	δ _H [mult., J(Hz)]	² J _{CH} e ³ J _{CH}	
2	137,3	-		
3	143,7	-	H*;H-5	
5	141,9	8,40 (d; 5,2)		H-6
6	113,8	7,80 (d; 5,2)	H-5	H-5
7	132,8	-	H-5	
8	123,2	-	H-10	
9	120,6	8,20 (d; 8,0)	H-11	H-10
10	123,8	7,40 (t; 8,0)	H-12	H-9; H-11
11	130,1	7,60 (t; 8,0)	H-9	H-10; H-12
12	118,3	8,60 (d; 8,0)	H-10	H-11
13	140,6	-	H-11;H-9	
14	31,1	2,20 (s)		
15	32,7	3,50 (m)	H-17	H-20
16	112,6	-	H-17	
17	150,9	7,80 (d; 2,8)	H-21	H-15
18	132,2		H-17	H-19; H-20
19	121,2	5,40 (dm; 16,8) 5,30 (dm; 13,2)		H-18 H-18
20	45,3	2,80 (m)	2H-19	H-15; H-18; H-21
21	96,0	5,30 (d; 6,4)	H-17	H-20
22	166,3		H-17	
1'	95,6	4,90 (d; 8,0)	H-2'	H-2'
2'	70,4	4,80 (t; 8,0)	H-3'	H-1'; H-3'
3'	72,0	5,10 (t; 9,6)	H-2'	H-2'; H-4'
4'	67,8	5,00 (t; 9,6)	H-3'	H-3'; H-5'
5'	72,1	3,70 (dm; 10,0)	H-4';	H-6'; H-4'
6'	61,5	4,10 (dm; 12,0), H-6'b 4,30 (dd; 12,0; 6,0), H-6'a		H-5'; H-6'a H-5'; H-6'b
H ₃ CCO	170,4;169,8; 169,2;168,7	-	H ₃ C-CO; H-3';H-4'	
H ₃ CCO	20,7; 20,5; 20,4; 19,9	2,10; 2,05; 2,00; 1,80		

*Os sinais de átomos de carbono C, CH e CH₃ foram reconhecidos pela análise comparativa dos espectros de RMN ¹³C-HBBD e RMN ¹³C-DEPT. Os deslocamentos químicos e constantes de acoplamento (J em Hz entre parenteses) dos sinais de hidrogênio foram deduzidos do espectro 1D de RMN ¹H.

duo foi filtrado em coluna de sílicagel, eluída com CHCl₃ + MeOH (9:1). A fração 5 (71,6 mg) foi fracionada em camada delgada preparativa de sílica gel (eluente acetato de etila). As frações 3 (10,3 mg) e 4 (19,5 mg) deste fracionamento revelaram-se puras através de análise por TLC em diferentes eluentes. Estes produtos apresentaram-se pastosos e foram caracterizados como sendo os derivados acetilados 4a e 5.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, FAPERJ e CAPES pelas bolsas e apoio financeiro concedidos, aos Prof. P.G. Filho e S. J. da Silva Neto, Departamento de Botânica, Instituto de Biologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), Seropédica, Rio de Janeiro, Brasil, pela coleta e identificação botânica do espécimen usado para investigação.

REFERÊNCIAS

- Lewis, W.H.; Elvin-Lewis, M. P. F. Em *Plants and Dental Care Among the Jivaro of the Upper Amazon Basin. Advances in Economic Botany Ethnobotany in the Neotropics*; France, G. T.; Kallunkie, J. A., eds.; Botanical Garden Bronx: NY, 1984, 1, 53.
- Castro, O.; Lopes, V. J.; *Ing. Cienc. Quim.* **1986**, 10, 56.
- Hasbun, C. P.; Calseron, M.; Castro, O.; Gacs-Baitz, E.; Delle Monache, G.; Delle Monache, F.; *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 6199.
- Kelly, T.; Xu, W.; Sundaresan, J.; *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 6173.
- Castaneda, P.; Albor, C.; Matar, R.; Bye, R.; Linares, E.; *Fitoterapia* **1991**, 62, 366.
- Arnason, T.; Morand, P.; Salvador, J.; Reyes, I.; Lanbert, J.; Towers, G.H.N.; *Phytochemistry* **1983**, 22, 594.
- Buckingham, J., ed.; *Dictionary of Natural Products*, Chapman & Hall: London, 1994, p. 1515.
- Aimi, N.; Tsuyuki, T.; Murakami, H.; Sakai, S.; Haginiwa, J.; *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 5299.
- Goulart, M. O. F.; Sant'Ana, A. E. G.; Lima, R. A. de; Cavalcante, S. H.; Carvalho, M. G. de; Braz-Filho, R.; *Quim. Nova* **1993**, 16, 95.
- Wright, J. L. C.; McInnes, A. G.; Shimizu, S.; Smith, D. G.; Walter, J. A.; Idler, D.; Khalil, W.; *Can. J. Chem.* **1979**, 56, 1898.
- Thimberman, B. N.; Hoffman, J. J.; Jola, S. D.; Seham, R. H.; Klencn, R.E.; Bates, R. B.; *J. Nat. Prod.* **1983**, 46, 356.
- Migliuolo, A.; Piccinali, V.; Sica, D.; *J. Nat. Prod.* **1990**, 53, 1262.
- Joshi, K. C.; *Indian J. Chem.* **1995**, 12, 903.
- Levesque, J.; Jacquesy, R.; Foucher, J. P.; *Tetrahedron* **1982**, 38, 1417.
- Boonyaratavej, S.; Tantayanontha, S.; Kitchanachai, P.; *J. Nat. Prod.* **1992**, 55, 1761.
- Valverde, J.; Tamayo, G.; Hesse, J.; *Phytochemistry* **1999**, 52, 1485.
- Siqueira, J. M. de; Bomm, M. D.; Pereira, N. F. G.; Garcez, W. S.; Boaventura, M. A. D.; *Quim. Nova* **1998**, 21, 557.