

ALCALÓIDES APORFINÓIDES DO GÊNERO *Ocotea* (LAURACEAE)

Sandra Maria Warumby Zanin

Departamento de Farmácia, Universidade Federal do Paraná, Av. Prefeito Lothário Meissner, 632, 80210-170 Curitiba - PR, Brasil

Ana Luísa Lacava Lordello\*

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, 81531-990 Curitiba - PR, Brasil

Recebido em 25/7/05; aceito em 9/3/06; publicado na web em 30/8/06

APORPHINE ALKALOIDS IN *Ocotea* SPECIES (LAURACEAE). During the last decades several aporphinoid alkaloids of the *Ocotea* species have been isolated. This review describes the occurrence of the fifty four aporphinoids in seventeen different species of *Ocotea*: thirty nine (39) aporphine *sensu stricto*, four (4) oxoaporphine, five (5) 6a,7-dehydroaporphine, one (1) didehydroaporphine, one (1) C-3-O-aporphine, one (1) C-4-O-aporphine, two (2) phenanthrene, one (1) proaporphine and their <sup>13</sup>C NMR spectral data.

Keywords: aporphine alkaloids; *Ocotea*; <sup>13</sup>C NMR spectral data.

## INTRODUÇÃO

A distribuição da família Lauraceae no mundo é de aproximadamente 1900 espécies, sendo que destas, 390 são encontradas no Brasil, contribuindo assim com cerca de 20% do total dessas espécies<sup>1</sup>. No estado do Paraná ela está entre as famílias mais representativas<sup>1</sup>.

Dentre os gêneros mais expressivos das Lauraceae brasileiras, tem-se o gênero *Ocotea*. Este gênero tem despertado o interesse dos fitoquímicos brasileiros devido a sua ampla distribuição no território nacional, e ao fato de suas espécies serem muito apreciadas no comércio madeireiro, como a *Ocotea porosa*, popular imbuia e *Ocotea odorifera*, popular sassafrás<sup>2</sup>. Contudo, muitas dessas espécies estão ameaçadas de extinção, pois além do desmatamento, as espécies de *Ocotea* não possuem constância na frutificação, fato que dificulta sua propagação<sup>3</sup>.

Além dos lignóides, os alcalóides isoquinolínicos constituem um grupo de substâncias bastante freqüente em espécies do gênero *Ocotea*, embora durante o levantamento realizado foi possível observar que em espécies que acumulam lignóides não foi constatada a presença de alcalóides<sup>4,5</sup>.

Dentre os alcalóides isoquinolínicos, os aporfínóides representam um grupo grande e ainda em expansão, com mais de 500 alcalóides isolados de mais de 90 gêneros de plantas e/ou sintetizados<sup>6</sup>. Vários alcalóides aporfínóides comumente encontrados no gênero *Ocotea* apresentam pronunciada bioatividade, como a nantenina (bloqueador de contração muscular, translocação de Ca<sup>2+</sup>)<sup>7</sup>, derivados da nantenina (antagonista  $\alpha_1$ -adrenoreceptor)<sup>8</sup>, coclaurina (anti-HIV)<sup>9</sup>, glaucina (citotóxica)<sup>10</sup>, derivados halogenados da predicentrina (aumento da afinidade aos receptores dopaminérgicos D<sub>1</sub>)<sup>11</sup>, dicentrina (inibição da topoisomerase II<sup>12</sup>, atividade anti-neoplásica<sup>13</sup>), dicentrinona (inibição da topoisomerase I)<sup>14</sup>, inclusive vários deles tendo sido alvo de patentes<sup>6</sup>, o que tem acarretado um grande interesse nessa classe de compostos.

Os autores Guinaudeau, Leboeuf e Cavé, em seus trabalhos de revisão de 1975 a 1994<sup>15-19</sup>, focaram a atenção no acompanhamento evolutivo dos estudos sobre os alcalóides aporfínóides, que incluem os aporfínicos *sensu stricto* e os *sensu lato* ou biogeneticamente rela-

cionados. Estas revisões merecem destaque pela clareza e praticidade de uso dos dados fornecidos, especialmente em relação aos valores de deslocamentos químicos de RMN de <sup>13</sup>C.

Contudo, esse conjunto de dados encontra-se atualmente bastante desatualizado por conta da falta de revisões mais modernas e também, em alguns casos, de revisões posteriores dos dados espectroscópicos de substâncias já identificadas.

Com base nisto, este artigo propõe-se a fazer uma revisão da ocorrência dos alcalóides aporfínóides dentro do gênero *Ocotea* e correlacioná-los com seus dados de RMN de <sup>13</sup>C descritos na literatura, na tentativa de auxiliar na identificação dessa classe de compostos.

Em publicações mais recentes nota-se uma tendência em numerar as posições tradicionalmente conhecidas por *Ia* e *Ib* em *I1b* e *I1c* (Figura 1) nos alcalóides aporfínóides, apesar de ambas estarem de acordo com as normas da IUPAC para essa classe de compostos<sup>20</sup>.

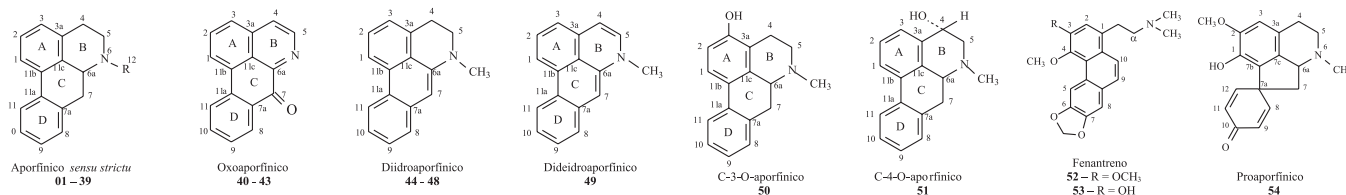
ALCALÓIDES APORFINÓIDES NO GÊNERO *Ocotea*

A Tabela 1 mostra os 54 alcalóides aporfínóides ordenados em ordem crescente do grau de oxidação (número de grupos hidroxílicos, metoxílicos e/ou metilendioxílicos) no esqueleto básico (Figura 1), encontrados no gênero *Ocotea*. Os alcalóides foram agrupados mantendo-se as designações propostas por Guinaudeau e colaboradores<sup>15-19</sup>, a saber: 39 aporfínicos *sensu stricto*, 4 oxoaporfínicos, 5 6a,7-diidroaporfínicos, 1 dideidroaporfínico, 1 C-3-O-aporfínico, 1 C-4-O-aporfínico, 2 fenantrenos e 1 pró-aporfínico, distribuídos em 17 diferentes espécies do gênero *Ocotea*.

Este levantamento permitiu observar que dentre os alcalóides aporfínóides, os aporfínicos *sensu stricto* são os mais comumente encontrados no gênero e que a RMN de <sup>13</sup>C consiste na técnica espectroscópica mais utilizada na identificação dessa classe de compostos.

Em geral, a atribuição dos sinais de RMN de <sup>13</sup>C para os carbonos sp<sup>3</sup> dos anéis B e C dos alcalóides aporfínicos *sensu stricto* está baseada não só nos seus valores de deslocamentos químicos, mas também na multiplicidade de seus sinais. A maior dificuldade consiste na atribuição dos sinais de RMN de <sup>13</sup>C referente aos doze carbonos aromáticos dos anéis A e D, em especial, aos carbonos sp<sup>2</sup> oxigenados, devido a diferenças nos padrões de substituição encontrados para essa classe de alcalóides. Os carbonos sp<sup>2</sup> não substituídos absorvem na região de 100–112  $\delta$  e normalmente indicam o

\*e-mail: lordello@quimica.ufpr.br



Posição/ Alcalóide	1	2	3	8	9	10	11	12
1	OH	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H
2	OCH <sub>3</sub>	OH	H	H	H	H	H	H
3	OH	OCH <sub>3</sub>	H	H	OH	OCH <sub>3</sub>	H	H
4	OH	OCH <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>2</sub> O		H	H
5	OH	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
6	OH	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>
7	OH	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	OH	H	CH <sub>3</sub>
8	OH	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	N(CH <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>
9	OH	OCH <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
10	OCH <sub>3</sub>	OH	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
11	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
12	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H		OCH <sub>2</sub> O	H	CH <sub>3</sub>
13		OCH <sub>2</sub> O	H	H	OH	OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
14		OCH <sub>2</sub> O	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
15	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	OH	OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
16	OCH <sub>3</sub>	OH	H	H		OCH <sub>2</sub> O	H	CH <sub>3</sub>
17		OCH <sub>2</sub> O	H	OCH <sub>3</sub>		OCH <sub>3</sub>	H	NOCH <sub>3</sub>
18	OH	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
19	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OH	CH <sub>3</sub>
20	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
21	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	OH	CH <sub>3</sub>
22	OCH <sub>3</sub>		OCH <sub>2</sub> O	H	H	OCH <sub>3</sub>	OH	CH <sub>3</sub>
23	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OH	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>
24	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>
25	OH	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
26	OH	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
27		OCH <sub>2</sub> O	OCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
28		OCH <sub>2</sub> O	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
29		OCH <sub>2</sub> O	H	OH	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
30		OCH <sub>2</sub> O	OCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
31		OCH <sub>2</sub> O	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
32		OCH <sub>2</sub> O	H	OCH <sub>2</sub> O	OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-
33		OCH <sub>2</sub> O	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> O	OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-
34	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OH	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
35	OH	OCH <sub>3</sub>	H	H	OH	OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
36		OCH <sub>2</sub> O	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H
37	OH	OCH <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	H
38		OCH <sub>2</sub> O	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H
39		OCH <sub>2</sub> O	OCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H
40		OCH <sub>2</sub> O	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	-
41		OCH <sub>2</sub> O	H	H	H	OCH <sub>2</sub> O	-	-
42		OCH <sub>2</sub> O	OCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	-
43		OCH <sub>2</sub> O	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	-
44	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H		OCH <sub>2</sub> O	H	CH <sub>3</sub>
45		OCH <sub>2</sub> O	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
46		OCH <sub>2</sub> O	OCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
47		OCH <sub>2</sub> O	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
48	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OH	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>
49		OCH <sub>2</sub> O	OCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
50		OCH <sub>2</sub> O	OH	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
51		OCH <sub>2</sub> O	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>

Figura 1. Alcalóides aporfínóides identificados no gênero *Ocotea*

**Tabela 1.** Alcalóides aporfinóides identificados em espécies do gênero *Ocotea*, família Lauraceae

Alcalóide	Alcalóides	Espécie isolada	Ref. Gênero/Espécie	Ref. Carbono 13
<i>Alcalóide aporfínico stricto sensu</i>				
Caaverina	<b>1</b>	<i>O. glaziovii</i>	22	16
Asimilobina	<b>2</b>	<i>O. glaziovii</i>	22	16
Laureliptina	<b>3</b>	<i>O. caesia</i>	23	23
Nordomesticina	<b>4</b>	<i>O. sinuata</i>	24	-
Zenquerina	<b>5</b>	<i>O. caesia</i>	23	18
Lirinidina	<b>6</b>	<i>O. glaziovii</i>	22	16
Apoglaziovina	<b>7</b>	<i>O. variabilis</i>	25	16
Variabilina	<b>8</b>	<i>O. variabilis</i>	25	-
Taliporfina	<b>9</b>	<i>Ocotea sp</i>	17	16, 38, 39
Predicentrina	<b>10</b>	<i>O. brachybotra</i>	26	16, 30, 38, 39
		<i>O. macropoda</i>	27	-
		<i>O. minarum</i>	28	-
		<i>O. vellosiana</i>	29	-
		<i>O. puberula</i>	30	-
Glaucina	<b>11</b>	<i>O. macrophylla</i>	31	16, 38, 39
		<i>O. vellosiana</i>	29	-
Nantenina	<b>12</b>	<i>O. macrophylla</i>	31	16, 38, 39
		<i>O. variabilis</i>	25	-
Cassiticina	<b>13</b>	<i>O. brachybotra</i>	26	-
Dicentrina	<b>14</b>	<i>O. macropoda</i>	32	16, 30, 38, 39
		<i>O. minarum</i>	28	-
		<i>O. leucoxylon</i>	14	-
		<i>O. brachybotra</i>	26	-
		<i>O. vellosiana</i>	29	-
N-metillaurotetanina	<b>15</b>	<i>O. puberula</i>	30	30
		<i>O. puberula</i>	30	30
Isodomesticina	<b>16</b>	<i>O. puberula</i>	30	30
N-óxido dicentrina	<b>17</b>	<i>O. puberula</i>	30	30
Coridina	<b>18</b>	<i>O. vellosiana</i>	29	19
Isocoridina	<b>19</b>	<i>Ocotea sp</i>	32	16, 38, 39
		<i>O. macrophylla</i>	31	-
		<i>O. vellosiana</i>	29	-
		<i>O. boldridgeiana</i>	19	-
		<i>O. brenesii</i>	33	-
O,O dimetilcorituberina	<b>20</b>	<i>O. boldridgeiana</i>	24	-
Oconovina	<b>21</b>	<i>Ocotea sp</i>	32	-
Ococriptina	<b>22</b>	<i>Ocotea sp</i>	32	-
3-hidroxinuciferina	<b>23</b>	<i>O. boldridgeiana</i>	19	-
		<i>O. brenesii</i>	33	-
3-methoxinuciferina	<b>24</b>	<i>O. boldridgeiana</i>	19	-
Isoconovina	<b>25</b>	<i>O. minarum</i>	28	-
Pulcina	<b>26</b>	<i>O. caesia</i>	23	18
Ocoteina	<b>27</b>	<i>O. puberula</i>	30, 32, 34	16, 30
		<i>O. minarum</i>	28	-
		<i>O. vellosiana</i>	29	-
Ocopodina	<b>28</b>	<i>O. macropoda</i>	27, 32	-
		<i>O. brachybotra</i>	26	-
		<i>O. minarum</i>	28	-
		<i>O. vellosiana</i>	29	-
Leucoxina	<b>29</b>	<i>O. brachybotra</i>	26	16, 30
		<i>O. minarum</i>	28	-
		<i>O. puberula</i>	30	-
Ocoxilonina	<b>30</b>	<i>Ocotea sp</i>	16	-
Leucoxilonina	<b>31</b>	<i>O. minarum</i>	28	-
		<i>O. vellosiana</i>	29	-
		<i>O. leucoxylon</i>	14	-
Ocominarina	<b>32</b>	<i>O. minarum</i>	28	-
		<i>O. vellosiana</i>	29	-

**Tabela 1.** continuação

Alcalóide	Alcalóides	Espécie isolada	Ref. Gênero/Espécie	Ref. Carbono 13
Alcalóide aporfínico <i>stricto sensu</i>				
Ocotominarina	<b>33</b>	<i>O. minarum</i>	28	-
		<i>O. vellosiana</i>	29	-
Talbaicalidina	<b>34</b>	<i>O. bucherii</i>	18	41
Isoboldina	<b>35</b>	<i>O. caesia</i>	23	16, 38
Norleucoxilona	<b>36</b>	<i>O. minarum</i>	28	-
Nororientina	<b>37</b>	<i>O. caesia</i>	23	23
Nordicentrina	<b>38</b>	<i>O. macropoda</i>	27	19
O-metilcassifilina	<b>39</b>	<i>O. vellosiana</i>	29	-
Alcalóide oxoaporfínico				
Dicentrinona	<b>40</b>	<i>O. minarum</i>	28	-
		<i>O. leucoxylon</i>	14	-
		<i>O. macropoda</i>	27	-
Hernandonina	<b>41</b>	<i>Ocotea sp</i>	15	-
Talicminina	<b>42</b>	<i>O. puberula</i>	34	-
		<i>O. minarum</i>	28	-
Ocominarona	<b>43</b>	<i>O. minarum</i>	28	-
Alcalóide diidroaporfínico (6a, 7-diidroaporfínico)				
Deidronantenina	<b>44</b>	<i>O. macrophylla</i>	31	-
Deidrodicentrina	<b>45</b>	<i>O. macropoda</i>	27,32	16
Deidroocoteína	<b>46</b>	<i>O. puberula</i>	34,35	-
Deidroocopodina	<b>47</b>	<i>O. macropoda</i>	27	-
3-hidroxi-6a,7-diidronuciferina	<b>48</b>	<i>O. brenesii</i>	33	-
Alcalóide dideidroaporfínico				
Dideidroocoteína	<b>49</b>	<i>O. puberula</i>	34,35	-
Alcalóide C-3-O-aporfínico				
3-hidroxicentrina	<b>50</b>	<i>O. puberula</i>	30	30
Alcalóide C-4-O-aporfínico				
4- hidroxicentrina	<b>51</b>	<i>O. minarum</i>	28	-
Alcalóide fenantreno				
Talictuberina	<b>52</b>	<i>O. insularis</i>	19	19
3-O-dimetiltalictuberina	<b>53</b>	<i>O. insularis</i>	19	-
Alcalóide proaporfínico				
Glaziovina	<b>54</b>	<i>O. glaziovii</i>	32	39, 40
		<i>O. variabilis</i>	25	-
		<i>O. brachybotra</i>	26	-

número de substituintes nos anéis A e D, especialmente quando substituídos por grupos hidroxílicos, que não aparecem nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ . Os carbonos  $\text{sp}^2$  oxigenados absorvem normalmente acima de 140  $\delta$  e são posicionados por comparação com dados da literatura ou, mais recentemente, por introspecção dos mapas de contorno heteronuclear a uma ou mais ligações.

A maior parte dos alcalóides identificados no gênero *Ocotea*, relacionados na Figura 1, apresentam substituintes oxigenados nas posições 1 e 2 (anel A) e 9 e 10 (anel D), porém a presença de substituintes oxigenados nas posições 3 (anel A) e/ou nas posições 8 e 11 (anel D) pode também ser observada no gênero, embora em menor proporção. As Tabelas 2 e 3 apresentam os  $\delta$  de RMN de  $^{13}\text{C}$  para todos os alcalóides aporfinóides relatados no gênero *Ocotea* e, dos 54 alcalóides aporfinóides identificados no gênero, somente 50% deles, ou seja, 27 tiveram seus dados de RMN de  $^{13}\text{C}$  descritos na literatura científica.

Essa constatação é que nos motivou a compilar todos os dados de RMN de  $^{13}\text{C}$  para essa classe de alcalóides em um único trabalho, de modo a facilitar a identificação estrutural dessa classe de substâncias.

Vale ressaltar ainda que durante este levantamento foi constatado o isolamento e a identificação de alguns alcalóides aporfinóides não usuais, dentre os quais podemos citar variabilina (8), oocriptina (22) e N-óxido dicentrina (17).

## CONCLUSÃO

Durante o levantamento que originou esse artigo, observamos que a maior parte dos trabalhos que relatam o isolamento dessa classe de compostos são antigos e fornecem um número limitado de informações acerca dos dados espectroscópicos para essa classe de compostos. Contudo, em trabalhos recentes tem sido relatado um vasto e pronunciado elenco de bioatividades, o que tem provocado,

**Tabela 2.**  $\delta$  de RMN de  $^{13}\text{C}$  observados para os alcalóides aporfínicos *sensu stricto* (**1-38**), 6a,7-diidroaporfínicos (**45**) e C-3-O-aporfínico (**50**)

Condições de análise	DMSO $\delta$	DMSO $\delta$	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO + CD <sub>3</sub> OD $\delta$	CDCl <sub>3</sub> $\delta$	DMSO $\delta$	DMSO $\delta$	CDCl <sub>3</sub> $\delta$	CDCl <sub>3</sub> $\delta$	CDCl <sub>3</sub> $\delta$
	15 MHz	15 MHz	75 MHz	15 MHz	15 MHz	15 MHz	15 MHz	15 MHz	15 MHz
Alcalóide /Carbono	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>
1	141,6	143,2	141,84	141,5	141,6	141,6	140,7	142,3	143,9
2	146,5	148,9	145,81	145,9	146,5	146,5	145,8	148,2	151,5
3	110,9	115,7	109,67	110,1	110,3	110,2	108,7	113,5	110,1
3a	127,3	126,8	122,87	123,9	127,4	127,5	123,9	129,6	127,0 <sup>b</sup>
4	28,4	28,5	27,28	28,9	28,4	28,4	29,0	28,7	29,1
5	42,7	42,6	42,64	43,2	52,9	52,8	53,5	53,3	53,1
6a	53,2	53,2	53,90	53,8	62,1	62,5	62,7	62,5	62,3
7	36,8	36,9	35,14	36,5	34,4	33,6	34,5	34,2	34,4
7a	135,7	136,3	128,37	128,7 <sup>a</sup>	135,7	126,0	128,9	129,2	129,1
8	128,1 <sup>a</sup>	127,7 <sup>a</sup>	114,75	128,1	128,1 <sup>a</sup>	127,9	110,9	110,7	110,6
9	128,1 <sup>a</sup>	127,5 <sup>a</sup>	146,09	112,4 <sup>b</sup>	127,5 <sup>a</sup>	115,4	147,6	148,1	147,7 <sup>a</sup>
10	126,2 <sup>a</sup>	127,2 <sup>a</sup>	147,48	159,2	126,2 <sup>a</sup>	155,3	147,1	147,6	147,1 <sup>a</sup>
11	125,9 <sup>a</sup>	126,5 <sup>a</sup>	113,45	114,1 <sup>b</sup>	126,0 <sup>a</sup>	113,2	112,0	110,0	111,4
11a	132,4	132,1	124,30	133,3	132,4	133,0	124,8	124,1	124,2
11b	119,7	125,1	119,74	119,1	119,2	119,4	119,5	126,3	126,5
11c	123,5	129,3	125,12	129,1 <sup>a</sup>	123,5	122,9	127,2	125,9	128,6
N-CH <sub>3</sub> -12	-	-	-	-	43,6	43,5	44,0	43,8	43,4
OCH <sub>3</sub> -1	-	59,3	-	-	-	-	-	60,3	59,8
OCH <sub>3</sub> -2	55,8	-	55,79	56,1 <sup>c</sup>	55,8	55,7	56,0 <sup>a</sup>	-	55,5 <sup>c</sup>
OCH <sub>3</sub> -3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OCH <sub>3</sub> -9	-	-	-	-	-	-	56,0 <sup>a</sup>	56,0 <sup>a</sup>	55,5 <sup>c</sup>
OCH <sub>3</sub> -10	-	-	55,91	55,2 <sup>c</sup>	-	-	55,9 <sup>a</sup>	55,8 <sup>a</sup>	55,7 <sup>c</sup>
OCH <sub>3</sub> -11	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OCH <sub>2</sub> O 1, 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OCH <sub>2</sub> O 9,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Condições	CDCl <sub>3</sub> $\delta$	CDCl <sub>3</sub> $\delta$	CDCl <sub>3</sub> $\delta$	CDCl <sub>3</sub> $\delta$	CDCl <sub>3</sub> $\delta$	CDCl <sub>3</sub> $\delta$	CDCl <sub>3</sub> $\delta$	CDCl <sub>3</sub> $\delta$	CDCl <sub>3</sub> $\delta$
	15 MHz	15 MHz	75 MHz	75 MHz	75 MHz	Ref. 19	15 MHz	15 MHz	15 MHz
Alcalóide /Carbono	<b>12</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>26</b>	<b>27</b>
1	144,0	141,7	144,1	142,8	143,5	144,3	141,7	141,4	143,2
2	151,4	146,6	151,9	148,9	148,7	152,3	150,8 <sup>a</sup>	145,7	134,8
3	110,3	106,1	110,1	113,6	106,5	111,3	110,8	109,5	139,1
3a	127,0 <sup>b</sup>	126,6	128,6	128,5	122,4	126,9	128,8 <sup>b</sup>	123,8	119,1
4	29,0	29,2	28,8	27,3	28,5	29,1	29,1	28,8	23,6
5	52,9	53,6	53,1	52,8	65,6	53,0	52,4	53,3	53,2
6a	62,1	62,4	61,4	62,1	73,8	63,0	62,6	62,6	62,3
7	34,9	34,3	33,9	33,8	27,1	35,7	35,6	34,0	34,1
7a	130,4	128,3	129,8	129,7	124,4	131,1	129,6 <sup>b</sup>	127,9 <sup>a</sup>	127,4
8	107,8	110,5	111,2	108,6	110,8	111,8	118,6	128,2	111,1
9	146,0 <sup>a</sup>	148,2	145,3	147,2	149,4	124,8	110,7	112,4 <sup>b</sup>	147,5
10	145,9 <sup>a</sup>	147,6	144,9	146,9	149,1	149,9	149,0 <sup>a</sup>	158,2	147,5
11	108,4	111,2	114,0	107,8	111,8	142,8	143,6	114,0 <sup>b</sup>	110,0
11a	125,1	123,4	123,7	125,0	120,1	128,2	119,8	133,1	123,5
11b	126,4	116,6	126,7	126,1	117,4	119,7	125,4	119,3	110,4
11c	128,2 <sup>b</sup>	126,4	127,0	125,0	122,1	124,2	129,8 <sup>b</sup>	128,2 <sup>a</sup>	127,4
N-CH <sub>3</sub> -12	43,6	44,0	43,6	42,3	47,6	44,0	43,6	43,8	41,9
OCH <sub>3</sub> -1	59,8	-	60,0	60,4	-	-	61,7	-	-
OCH <sub>3</sub> -2	55,4	-	55,7	-	-	62,4	55,5 <sup>c</sup>	56,0 <sup>c</sup>	-
OCH <sub>3</sub> -3	-	-	-	-	-	-	-	-	59,3
OCH <sub>3</sub> -9	-	55,9 <sup>a</sup>	-	-	56,3	-	-	-	56,0
OCH <sub>3</sub> -10	-	56,1 <sup>a</sup>	55,9	-	56,2	56,4	55,8 <sup>c</sup>	55,2 <sup>c</sup>	55,8
OCH <sub>3</sub> -11	-	-	-	-	-	56,4	-	-	-
OCH <sub>2</sub> O 1, 2	-	100,2	-	-	100,6	-	-	-	100,4
OCH <sub>2</sub> O 9,10	100,4	-	-	101,1	-	-	-	-	-

**Tabela 2.** continuação

Condições	DMSO $\delta$	CDCl <sub>3</sub> $\delta$	DMSO $\delta$	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	CDCl <sub>3</sub> $\delta$	CDCl <sub>3</sub> $\delta$	CDCl <sub>3</sub> / CD <sub>3</sub> OD $\delta$
	15 MHz	15 MHz	15 MHz	20 MHz	15 MHz	15 MHz	75 MHz
Alcalóide /Carbono	29	34	35	37	38	45	50
1	141,6	148,0	140,6	141,47	141,6	142,4	144,90
2	146,0	138,5	146,5	145,86	146,6	144,5	137,28
3	106,8	145,5	109,2	111,81	107,1	106,2 <sup>a</sup>	135,22
3a	126,7 <sup>a</sup>	116,3	126,7	129,55	126,5	127,4	114,41
4	28,7	23,3	28,4	29,50	29,1	31,0	21,95
5	52,9	52,9	52,9	43,97	43,1	50,6	*
6a	61,7	62,8	62,4	54,98	53,5	141,0	*
7	25,8	34,3	33,7	37,07	36,4	100,6	31,35
7a	115,6	128,4	129,1	137,2	127,9	129,3	126,20
8	146,8	111,0 <sup>a</sup>	114,9	112,79	111,0	106,5 <sup>a</sup>	110,42
9	135,9	147,4	145,4	159,21	148,1	149,2	148,83
10	150,8	147,5	145,3	115,77	147,5	145,8	148,47
11	102,4	111,1 <sup>a</sup>	113,6	128,95	110,5	108,4	111,98
11a	125,8	124,4	123,0	123,93	123,5	116,8 <sup>b</sup>	123,84
11b	116,0	118,8	119,7	116,01	116,2	117,0 <sup>b</sup>	*
11c	126,4 <sup>a</sup>	131,1	123,5	127,43	127,0	118,4	124,00
N-CH <sub>3</sub> - 12	43,5	44,0	43,6	-	-	40,3	*
OCH <sub>3</sub> - 1	-	60,1 <sup>b</sup>	-	-	-	-	-
OCH <sub>3</sub> - 2	-	61,0 <sup>b</sup>	55,8	56,72	-	-	-
OCH <sub>3</sub> - 3	-	-	-	-	-	-	-
OCH <sub>3</sub> - 9	60,2	55,8 <sup>c</sup>	-	55,54	55,8	56,0 <sup>c</sup>	56,33
OCH <sub>3</sub> - 10	55,6	56,1 <sup>c</sup>	55,8	-	56,0	55,6 <sup>c</sup>	56,21
OCH <sub>3</sub> - 11	-	-	-	-	-	-	-
OCH <sub>2</sub> O 1, 2	100,4	-	-	-	100,5	100,6	101,91
OCH <sub>2</sub> O 9,10	-	-	-	-	-	-	-

\* - não observado; a,b,c – sinais podem estar trocados

**Tabela 3.**  $\delta$  de RMN de <sup>13</sup>C observados para o alcalóide fenantreno (52) e pró-aporfínico (54)

Condições	CDCl <sub>3</sub> $\delta$ Ref. 19	Condições	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> Ref. 39
Alcalóide/ Carbono	52	Alcalóide/ Carbono	54
1	129,5	1	141,5 <sup>a</sup>
2	114,4	2	147,6
3	150,4	3	110,7
4	145,2	3a	124,7
5	106,4 <sup>a</sup>	4	26,8
6	147,7	5	54,6
7	147,0	6a	65,2
8	105,3 <sup>a</sup>	7	46,7
9	125,2	7a	50,5
10	120,9	7b	134,8 <sup>a</sup>
11	124,7	7c	122,0
12	121,2	8	154,7
13	133,3	9	127,7 <sup>b</sup>
14	125,8	10	185,5
$\alpha$	32,5	11	126,7 <sup>b</sup>
$\beta$	60,9	12	150,8
N-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	45,4	OCH <sub>3</sub> - 2	56,4
OCH <sub>3</sub> - 3	56,6	N-CH <sub>3</sub> - 6	43,3
OCH <sub>3</sub> - 4	59,8	OH - 1	-
OCH <sub>2</sub> O 6, 7	101,1	O -10	-

a,b - sinais podem estar trocados

de certa forma, uma retomada do interesse no isolamento e na identificação dessa classe de compostos.

**AGRADECIMENTO**

Às agências de fomento CNPq e Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

**REFERÊNCIAS**

- Shepherd, G. J.; *Conhecimento de Diversidade de Plantas Terrestres do Brasil*, Ed. Unicamp: São Paulo, 2000, p. 19.
- Lorenzi, H.; *Árvores Brasileiras – Manual de Identificação e Cultivo de Plantas Arbóreas Nativas do Brasil*, 4<sup>a</sup> ed.; Instituto Plantarum: São Paulo, 2002. vol. 1, p. 143-144.
- Carvalho, P. E. R.; *Espécies Arbóreas Brasileiras*, Embrapa Informação Tecnológica: Brasília, 2003. vol. 1, p. 318.
- Shamma, M.; Guinaudeau, H.; *Tetrahedron* **1984**, *40*, 4795.
- Santos, R. I. Em *Farmacognosia, da Planta ao Medicamento*; Simões, C. M. O.; Schenkel, E. P.; Gosman, G.; Mello, J. C. P.; Mentz, L. A.; Petrovick, P. R., orgs.; Ed. Universidade/UFRGS/Ed. da UFSC: Porto Alegre/Florianópolis, 1999, cap. 16.
- Jia, Q.; Qiu, Z.; Nissanka, A.; Farrow, T. M.; *US Patent Application*, Kind Code, serial n° 741215/series code 09, **2000**.
- Ribeiro, R. A.; Carmo, L. G.; Vladimirova, J.; Jurkiewicz, N. H.; Jurkiewicz, A.; *Eur. J. Pharmacol.* **2003**, *470*, 37.
- Indra, B.; Matsunaga, K.; Hoshini, O.; Suzuki, M.; Ogasawara, H.; Ohizumi, Y.; *Eur. J. Pharmacol.* **2002**, *437*, 173.
- Kashiwada, Y.; Aoshima, A.; Ikeshiro, Y.; Chen, Y. P.; Furukawa, H.; Itoigawa, M.; Fujioka, K. M.; Cosentino, L. M.; Natschke, S. L. M.; Lee, K. H.; *Bioorg. Med.Chem.* **2005**, *13*, 443.
- Hoet, S.; Stevigny, C.; Block, S.; Opperdoes, F.; Colson, P.; Baldeyrou, B.; Lansiaux, A.; Bailly, C.; Quetin-Leclercq, J.; *Planta Med.* **2004**, *70*, 407.

11. Asencio, M.; Guzmán, C. H.; López, J. J.; Cassels, B. K.; Protais, P.; Chagraoui, A.; *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 3699.
12. Woo, S. H.; Sun, N. J.; Cassady, J. M.; Snapka, R. M.; *Biochem. Pharmacol.* **1999**, *57*, 1141.
13. Huang, R. L.; Chen, C. C.; Huang, Y. L.; Ou, J. C.; Po Hu, C.; Chen, C. C.; Chungming, C.; *Planta Med.* **1998**, *64*, 212.
14. Zhou, B. N.; Johnson, R. K.; Mattern, M. R.; Wang, X.; Hecht, S. M.; Beck, H. T.; Ortiz, A.; Kingston, D. G. J.; *J. Nat. Prod.* **2000**, *63*, 217.
15. Guinaudeau, H.; Leboeuf, M.; Cavé, A.; *Lloydia* **1975**, *38*, 275.
16. Guinaudeau, H.; Leboeuf, M.; Cavé, A.; *J. Nat. Prod.* **1979**, *42*, 325.
17. Guinaudeau, H.; Leboeuf, M.; Cavé, A.; *J. Nat. Prod.* **1983**, *46*, 761.
18. Guinaudeau, H.; Leboeuf, M.; Cavé, A.; *J. Nat. Prod.* **1988**, *51*, 389.
19. Guinaudeau, H.; Leboeuf, M.; Cavé, A.; *J. Nat. Prod.* **1994**, *57*, 1033.
20. Giles Jr, P. M.; *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 587; Favre, H. A.; Giles Jr, P. M.; Hellwich, K. H.; McNaught, A. D.; Moss, G. P.; Powell, W. H.; *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 1283.
21. Vecchiatti, V.; Casagrande, C.; Ferrari, G.; *Tetrahedron* **1976**, *19*, 1631.
22. Gilbert, B.; Gilbert, M. E. A.; De Oliveira, M. M.; Ribeiro, O.; Wenkert, E.; Wickberg, B.; Hollstein, V.; Rapoport, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 694.
23. Vilegas, J. H. Y.; Gottlieb, O. R.; Kaplan, M. A. C.; Gottlieb, H. E.; *Phytochemistry* **1989**, *28*, 3577.
24. Castro, O. C. Em *Phytochemical Potencial of Tropical Plants, Recent Advances in Phytochemistry*; Downum, K. R.; Romeo, J. T.; Stafford, H. A., eds.; Plenum Press: New York, 1993, vol. 27, p. 65.
25. Cava, M. P.; Behforouz, M.; Mitchell, M. J.; *Tetrahedron* **1972**, *46*, 4647.
26. Vecchiatti, V.; Casagrande, C.; Ferrari, G.; *Farmaco* **1977**, *32*, 767.
27. Cava, M. P.; Venkateswarlu, A.; *Tetrahedron* **1971**, *27*, 2639.
28. Vecchiatti, V.; Casagrande, C.; Ferrari, G.; Severini Ricca, G.; *Farmaco* **1979**, *34*, 829.
29. Garcez, W. S.; Yoshida, M.; Gottlieb, O. R.; *Phytochemistry* **1995**, *39*, 815.
30. Araujo, A.J.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2000.
31. Franca, N. C.; Giesbrecht, A. M.; Gottlieb, O. R.; Magalhães, A. F.; Magalhães, E. G.; Maia, J. G. S.; *Phytochemistry* **1975**, *14*, 1671.
32. Cava, M. P.; Watanabe, Y.; Bessho, K.; Mitchell, M. J.; Rocha, A. J.; Hwang, B.; Douglas, B.; Weisbach, J. A.; *Tetrahedron* **1968**, *20*, 2437.
33. Lopes, J. A.; Barillas, W.; Gomez, J. L.; Lin, F. T.; Alrehaily, A. J.; Sharaf, M. H. M.; Schiff, P. L.; *Int. J. Pharm.* **1996**, *34*, 145.
34. Baralle, F.; Schvarzberg, N.; Vernengo, M. J.; Moltrasio, G. Y.; Giacomello, D.; *Phytochemistry* **1973**, *12*, 948.
35. Baralle, F.; Schvarzberg, N.; Vernengo, M.; Comin, J.; *Experientia* **1972**, *28*, 875.
36. Botega, C.; Pagliosa, F. M.; Bolzani, V. S.; Yoshida, M.; Gottlieb, O.; *Phytochemistry* **1993**, *32*, 1331.
37. Silva, J. G.; Barbosa-Filho, J. M.; Silva, M. S.; Lacerda, C. D. G.; Cunha, E. V. L.; *Biochem. Syst. Ecol.* **2002**, *30*, 881.
38. Jackman, L. M.; Trewella, J. C.; Moniot, J. L.; Shamma, M.; Stephens, R. L.; Wenkert, E.; Leboeuf, M.; Cavé, A.; *J. Nat. Prod.* **1979**, *42*, 437.
39. Shamma, M.; *Carbon 13 NMR Shift Assignments of Amines and Alkaloids*, Plenum Press: New York, 1979, p. 305.
40. De Wet, H.; Heerden, F. R.; Wyk, B. E.; *Biochem. Syst. Ecol.* **2004**, *32*, 1145.
41. Rönsch, H.; Preiss, A.; Schreiber, K.; Fernández de Córdoba, H.; *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 744.