

Paulo C. de A. Aragão, Joaquim B. de Toledo, Anselmo A. Moraes e Raimundo Braz Filho

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – 23851 – Seropédica – Rio de Janeiro – Brasil

From ethanolic extract of leaves of *Stigmaphyllon tomentosum* were isolated β -sitosterol, β -amyrin, α -amyrin, lupeol, friedelin, epifriedelinol and 3,7-di-O- α -L-rhamnopyranosylkaempferol. The ethanolic extract of flowers of specimen of *Byrsonima variabilis* afforded ethyl gallic acid, 3', 4', 5, 7-tetrahydroxyflavanone, 3', 4', 5, 7-tetrahydroxyflavone and 3-O- β -D-glucopyranosyl-3', 4', 5-trihydroxyflavone. Spectral data were used in the structural determination, including new NMR techniques as DEPT and 2D- $^1\text{H} \times ^1\text{H}$ -HOMOCOSY.

INTRODUÇÃO

A família Malpighiaceae é, essencialmente, americana, encontrando-se nas regiões tropicais e sub-tropicais da América do Sul. Algumas espécies ocorrem na América do Norte, até o Texas, e na América do Sul, até a Argentina¹. Como parte de nossa investigação química desta família, estudamos dois gêneros desta família: *Stigmaphyllon tomentosum* Juss. e *Byrsonima variabilis* Juss. Das folhas de *S. sagittatum* Juss. e *S. convolvulifolium* (Cav.) Juss. foram isoladas substâncias da classe dos iridóides². A espécie *S. tomentosum* Juss., nativa da América Central, é um cipó encontrado comumente nas regiões de Ouro Preto. O estudo químico das folhas desta espécie conduziu ao isolamento de um esteróide, cinco triterpenos e um glicosídeo: β -sitosterol (1), β -amirina (2), α -amirina (3), lupeol (4), friedelina (5), epifriedelinol (6) e 3,7-di-O- α -L-rhamnopyranosilkanferol (7).

A espécie *Byrsonima variabilis* é encontrada em campos abertos (cobertos ou não por canga) em todas as regiões de Ouro Preto. O extrato etanólico das flores forneceu: galato de etila (17), 3', 4', 5,7-tetrahidroxiflavanona (18) e 3-O- β -D-glucopiranosil-3', 4', 5,7-tetrahidroxiflavona (19).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Elaboração do extrato etanólico das folhas de *Stigmaphyllon tomentosum* por partição com acetato de etila e processos cromatográficos permitiu o isolamento de β -sitosterol (1), mistura de β -amirina (2), α -amirina (3) e lupeol (4), mistura de friedelina (5) e epifriedelinol (6) e 3,7-di-O- α -L-rhamnopyranosilkanferol (7).

A identificação do β -sitosterol (1), esteróide comumente encontrado em plantas, envolveu principalmente a comparação dos deslocamentos químicos dos átomos de carbono e as multiplicidades dos sinais correspondentes, obtidos respectivamente por espectros de RMN ^{13}C desacoplado e experiências DEPT (RMN ^{13}C -DEPT) com $\theta = 90^\circ$ (somente sinais de CH) e $\theta = 135^\circ$ (sinais de CH e CH_3 em fase oposta aos de CH_2), com valores relatados na literatura³. Os sinais em 26,06

e 29,13 ppm encontram-se na literatura³ atribuídos aos átomos de carbono 25 e 23, respectivamente. Estes assinalamentos devem ser trocados, já que os espectros de RMN ^{13}C -DEPT garantiram os sinais em 26,14 como representante de CH_2 (C-23) e em 29,19 ppm de CH (C-25).

A mistura de β -amirina (2), α -amirina (3) e lupeol (4) foi reconhecida pela análise de dados espectrais, destacando-se os fornecidos pelos espectros de RMN ^{13}C desacoplado e RMN ^{13}C -DEPT. O espectro de massas apresentou o pico correspondente ao íon molecular (M^+) em m/z 426 daltons ($\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$), além de picos representantes dos fragmentos 8, 9, 10 e 11 em m/z 218 (100%), 203 (64%) e 189 (44%), respectivamente, característicos de triterpenos pentacíclicos Δ^{12} -insaturados (9 e 10)⁴ e da série lupano (10 e 11)⁵. As estruturas dos três componentes da mistura foram definidas pela interpretação dos espectros de RMN ^1H , reconhecendo-se a presença dos sinais correspondentes aos grupos metila ligados a carbono sp^3 [δ 0,84 a 1,14 (2-4)] e sp^2 [δ 1,60 (4)], de próton carbinólico metínico [δ 3,23 (dd, J = 6,3 e J = 9 Hz, H β -3 de 2-4)] e de prótons olefínicos em 5,19 (m, H-12 de 2), 5,14 (m, H-12 de 3), 4,57 (s, H-29a de 4) e 4,65 ppm (s, H-29b de 4), e de RMN ^{13}C desacoplado e RMN ^{13}C -DEPT, classificando-se claramente os sinais representantes de átomos de carbono primários (CH_3), secundários (CH_2), terciários (CH) e quaternários (C), sendo os deslocamentos químicos de carbono sp^2 em δ 145,18 (s) e 121,73 (d), 139,60 (s) e 124,42 (d) e 150,00 (s) e 109,40 (t) atribuídos aos átomos de carbono da ligação dupla de 2, 3 e 4, respectivamente. A confirmação da presença dos três isômeros triterpênicos na mistura foi obtida por comparações dos valores dos deslocamentos químicos dos átomos de carbono com dados registrados na literatura^{6,7}.

A presença dos triterpenóides 5 e 6 em mistura foi deduzida principalmente com base nos dados fornecidos pelos espectros de RMN ^{13}C desacoplado e com DEPT. A comparação destes espectros permitiu reconhecer com relativa facilidade os sinais de carbonos quaternários (C), terciários (CH), secundários (CH_2) e primários (CH_3), destacando-se as absorções em 213,24 ppm (s) do carbono (C-3) carbonílico (ν_{max} 1710 cm^{-1}) da friedelina (5), em 72,69 ppm (d) do carbono carbinólico (ν_{mrm} 3500 cm^{-1}) metínico (C-3) do epifriedelinol (6) e em 6,77 ppm (q) do grupo metila 23 de 5. A confirmação desta dedução foi obtida por comparação dos deslocamentos químicos dos átomos de carbono dos componentes da mistura (5 e 6) com valores descritos na literatura

* Este trabalho corresponde a parte da tese de Mestrado de J.B. de Toledo (Professor do Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto – MG) que será submetida à Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

para a friedelina^{8,9}, 3-O-acetilpifriedelinol (6a)^{10,11} e 7-oxoepifriedelinol (6b)¹⁰. As substâncias modelo 6a e 6b foram utilizadas para assinalar os deslocamentos químicos dos carbonos do epifriedelinol (6), tendo em vista a presença do grupo acetila em 6a (Tabela 1), que como previsto, desprotege C-3 e protege C-2 e C-4.

O espectro de massas de 7, obtido por impacto eletrônico a 70 eV, não revelou o pico correspondente ao íon molecular [M⁺, m/z 578], observando-se o pico de maior massa em m/z 286 como representante da unidade aglicônica (C₁₅H₁₀O₆) aromática (ν_{max} 1600, 1500 cm⁻¹) e com grupo carbonila envolvida em ponte de hidrogênio intramolecular (ν_{max} 1650 cm⁻¹). A dedução da fórmula molecular C₂₇H₃₀O₁₄ baseou-se no número de sinais de átomos de carbono revelado pelo espectro de RMN ¹³C desacoplado (Tabela 2) e na determinação do número de átomos de hidrogênio em decorrência da multiplicidade dos sinais de carbonos nos espectros de RMN ¹³C-DEPT (Tabela 2) e pelos espectros de RMN ¹H (Tabela 3) da substância original (7) e seu derivado acetilado (7a). A natureza glicosídica de 7 foi também evidenciada no espectro IV devido à forte absorção larga em 3400 cm⁻¹. A caracterização da unidade aglicônica com kanferol (3,4', 5,7-tetrahidroxiflavona) resultou da análise dos espectros de RMN ¹H de 7 e 7a após o reconhecimento dos sistemas AB, correspondente a dois prótons que mantêm entre si relação *meta* [7: 6,45 (d, J = 2,1 Hz, H-6), 6,71 (d, J = 2,1 Hz, H-8); 7a: 6,76 (d, J = 2,3 Hz, H-6), 7,07 (d, J = 2,3 Hz, H-8) ppm], e AA'BB', representante de anel aromático (B) *para*-dissubstituído [7: 7,78 (d, J = 8,8 Hz, H-2', 6'), 6,93 (d, J = 8,8 Hz, H-3', 5'); 7a: 7,89 (d, J = 8,0 Hz, H-2', 6'), 7,26 (d, J = 8,0 Hz, H-3', 5') ppm]. Os sinais restantes dos espectros de RMN ¹H de 7 e 7a permitiram reconhecer também a presença de duas unidades ramnopiranosila, garantindo-se os assinalamentos dos deslocamentos químicos e as interações spin-spin entre átomos de hidrogênio vicinais em cada unidade pela análise de espectros bidimensionais de correlação homonuclear-2D-¹H x ¹H-HOMOCOSY (Tabela 3). A confirmação destas deduções e as informações para localização das unidades ramnopiranosila nos átomos de oxigênio sustentados pelos carbonos 3 e 7 da aglicona foram obtidas pela interpretação de RMN ¹³C de 7 e 7a. Os assinalamentos dos deslocamentos químicos dos átomos de carbono (Tabela 2) basearam-se na utilização de parâmetros correspondentes a influência de grupos ou átomos¹² e comparação com as substâncias modelo 12, 12a¹³, 13, 13a¹⁴, 14¹⁵ e 15¹⁶ (Tabela 2), permitindo definir a estrutura 3,7-di-O-α-L-ramnopiranosilkanferol (7). A presença de grupos hidroxila em C-4' e C-5' foi também revelada pelas modificações observadas no espectro UV após adição de acetato de sódio (ionização do HO-4') e tricloreto de alumínio (complexação com HO-5)¹⁵. Estes glicosídeo, conhecido como kanferitrina, encontra-se descrito na literatura^{18,19}, inclusive com atividade anti-inflamatória, e neste trabalho aparece pela primeira vez registrado na família Malpighiaceae, com os deslocamentos químicos dos átomos de carbono (Tabela 2) e de hidrogênio (Tabela 3) completamente assinalados.

A identificação do galato de etila (17) envolveu basicamente os espectros de massa [m/z 198 (40%, M⁺), 153 (100%, M-OEt)], IV [ν 1720 (C=O), 1600, 1520 (C=C arom. cm⁻¹) e RMN ¹H [200 MHz, CD₃COCD₃, δ: 7,10 (s, 2H), 4,22 (q, J = 7,0 Hz, 2H), 1,30 (t, J = 7,0 Hz, 3H)]. Este éster pode ter se formado durante o processo de extração com etanol, sendo conseqüentemente um artefato envolvendo o produto natural ácido gálico.

A estrutura do flavonóide 18 foi deduzida com base na análise de dados fornecidos por espectros IV, RMN ¹H, RMN ¹³C e de massa e comparação com valores descritos na literatura, especialmente RMN ¹H¹⁷ e RMN ¹³C¹². Esta estrutura (18) corresponde ao eriodictiol, substância isolada de outras plantas¹⁹.

O padrão de substituição da unidade aglicônica do glicosídeo flavonóidico 19 foi definido pelos sinais do espectro de RMN ¹H em δ 6,23 (d, J = 2,1 Hz, H-6), 6,44 (d, J = 2,1 Hz, H-8), 6,89 (d, J = 8,4 Hz, H-5'), 7,53 (d, J = 2,0 Hz, H-2'), 7,73 (dd, J = 8,4 Hz e J = 2,0 Hz, H-6'), caracterizando-se a 3,3', 4', 5, 7-pentahidroxiflavona (quercetina) como aglicona. O próton do carbono anomérico da unidade açúcar apareceu como um dublete em 5,33 (d, J = 5,6 Hz) e os prótons restantes entre 3,6 e 3,2 ppm. O sinal em 5,33 ppm (d, J = 5,6 Hz) sugeriu a localização do grupo glicopiranosila no átomo de oxigênio do carbono 3 da aglicona¹⁷, surgindo a possibilidade estrutural 3-O-β-D-glicopiranosilquercetina (19). Comparação destes dados com valores registrados na literatura¹⁷ permitiu admitir a identidade desta substância com a isoquercitrina, isolada das flores de *Gossypium herbaceum*¹⁹.

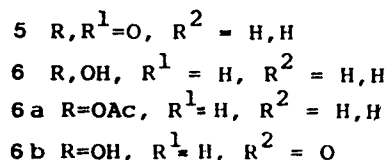
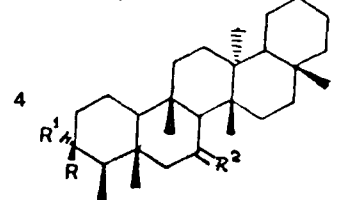
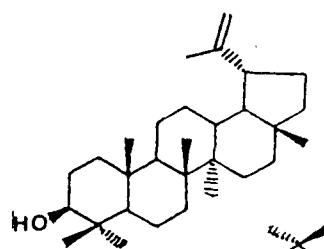
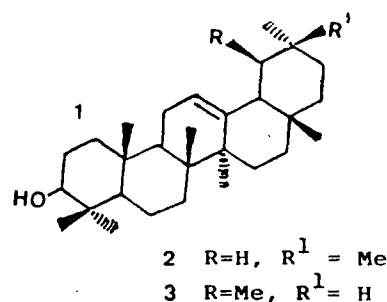
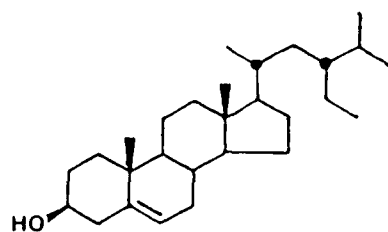
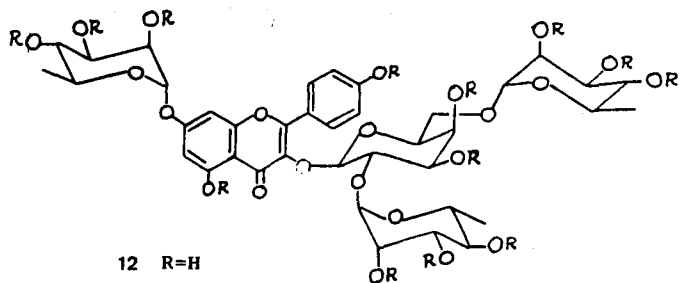
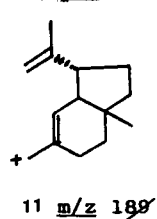
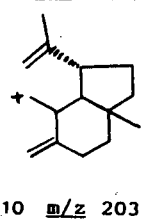
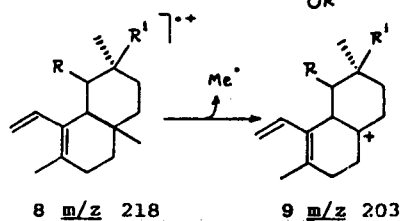
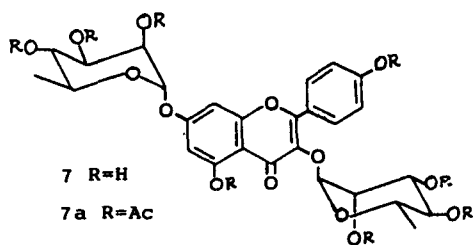


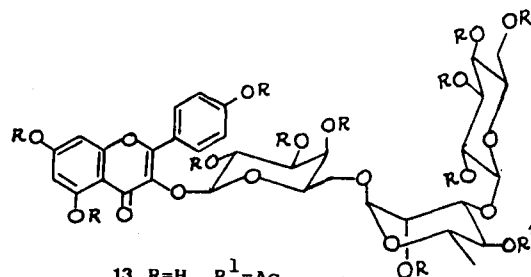
Tabela 1. Comparação dos deslocamentos químicos dos átomos de carbono de 5 e friedelina e de 6 com as substâncias modelo 6a e 6b.

C	5	5+6	6	Friedelina	6a	6b
1	22,2		15,7	22,3	16,3	16,8
2	41,5		35,2	41,5	32,1	34,7
3	213,2		72,7	213,0	74,5	72,0
4	58,2		49,1	58,2	48,0	48,8
5		42,1		42,1	37,8	43,4
6		41,2		41,3	41,6	58,2
7		17,5		18,3	17,6	210,3
8		53,1		53,1	53,1	63,9
9	37,8		37,4	37,4	37,0	43,4
10	59,5		61,3	59,5	60,9	61,1
11	35,1		35,6	35,2	35,3	35,6
12	32,4		33,4	32,4	30,5 ^a	30,1
13		38,2		38,3	38,3	38,8
14		39,6		39,7	39,6	37,6
15	30,5		30,6	30,5	32,3 ^a	31,6
16	35,9		36,0	36,0	36,0	36,3
17	29,9		29,6	30,0	29,2	30,1
18		42,8		42,8	42,2	41,9
19	35,3		35,5	35,3	35,5	35,0
20		28,1		28,1	28,1	28,1
21		32,7		32,8	32,8	32,9
22		39,2		39,2	39,2	39,4
23	6,8		11,7	6,8	11,2	11,6
24	14,6		16,3	14,6	15,7	16,3
25		17,9		17,9	18,1	18,3
26	18,6		18,2	18,6	18,5	19,5
27	20,2		20,1	20,3	20,0	19,5
28		32,1		32,1	32,0	32,1
29		31,8		31,8	34,9 ^b	31,9
30		34,9		35,0	31,7 ^b	34,9

a, b Valores podem ser trocados.



12a R=Ac



13 R=R¹=Ac

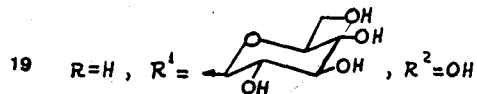
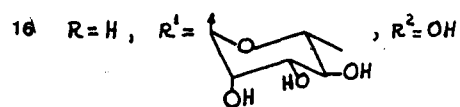
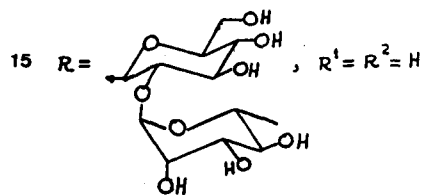
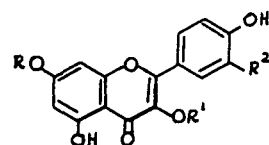
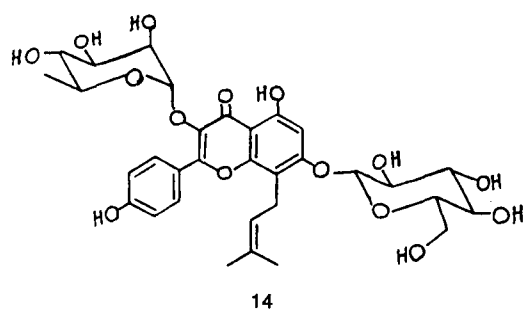


Tabela 2. Dados de RMN de ^{13}C (50,3 MHz) dos compostos 7 e 7a comparados com as substâncias modelo 12, 12a, 13, 13a, 14, 15 e 16^a.

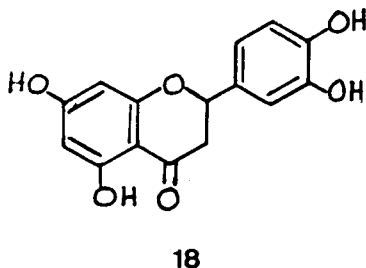
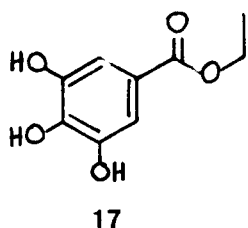
C	7	7a	12	12a	d13	13a	14	15	16
2	157,97	157,44	156,51	157,60	156,50	155,60	157,80	147,90	157,50
3	131,99	136,63	132,85	136,19	133,40	136,70	134,30	135,90	134,60
4	179,69	172,38	177,31	171,70	177,50	172,20	178,30	176,10	178,00
5	162,92	152,56	160,81	151,00	161,30	160,40	160,20	160,40	161,60
6	99,76	109,31	98,91	109,28	98,80	113,50	98,10	98,80	99,00
7	163,46	159,13	161,52	159,29	164,30	152,70	160,50	162,40	164,40
8	95,56	101,71	94,64	102,04	93,70	115,20	108,30	96,40	93,90
9	157,97	154,89	155,86	150,58	156,60	154,10	152,00	155,90	157,50
10	103,46	112,69	105,53	112,87	104,10	109,00	105,20	104,90	104,10
1'	122,32	121,91	120,80		120,80	121,70	122,30	121,60	
2', 6'	131,99	130,22			131,00	130,50	130,70	129,30	
3', 5'	116,56	122,06			115,10	121,70	115,50	115,50	
4'	159,73	156,63			161,00	156,80	159,10	159,40	
1''	103,46	95,62					101,10		102,20
2''	72,08	69,02					70,40		70,80
3''	71,60	68,57					70,80		70,80
4''	73,13	70,32					71,20		71,70
5''	71,26	68,10					70,10		70,40
6''	17,68	16,67					17,90		17,60
1'''	100,50	98,08						100,50	
2'''	72,08	70,20						70,50	
3'''	72,08	68,73						70,10	
4'''	73,56	70,45						72,70	
5'''	71,26	67,84						68,30	
6'''	18,19	17,35						29,90	

^a Solventes usados: CDCl_3 (7a, 12a), CD_3OD (7), $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ (12, 13a), CD_3SOCD_3 (14), CD_3SOCD_3 , 95° (15, 16). A multiplicidade dos sinais foi determinada por experiências DEPT com $\theta = 90^\circ$ e $\theta = 135^\circ$; Os deslocamentos químicos foram anotados em δ (ppm); TMS foi usado como referência interna; indicou-se das substâncias modelo somente os valores de δ considerados úteis para comparação.

Tabela 3. Dados de RMN de ^1H (200 MHz) dos componentes (7 e 7a), comparados com as substâncias modelo 12, 12a, 13, 13a e 14^a.

H	7	7a	12	12a	13	13a	14
6	6,45 (d,2,1)	6,76 (d,2,3)	6,42 (d,2,0)	6,78 (d,2,5)	6,26 (d,2,0)	6,82 (d,2,0)	
8	6,71 (d,2,1)	7,07 (d,2,3)	6,83 (d,2,0)	7,13 (d,2,5)	6,50 (d,2,0)	7,30 (d,2,0)	
2', 6'	7,78 (d,8,8)	7,89 (d,8,0)			8,06 (d,9,0)	8,05 (d,9,0)	7,79 (d,8,8)
3', 5'	6,93 (d,8,8)	7,26 (d,8,0)			6,93 (d,9,0)	7,22 (d,9,0)	6,93 (d,8,8)
1''	5,39 (d,1,5)	5,41 (sl)					5,29 (sl)
2''	4,21 (dd, 1,5 e 3,5)	5,60 (sl)					3,99 (sl)
3''	3,71 (dd, 3,5 e 10,0)	5,22 (dl,10,0)					
4''	3,50-3,10 (m)	4,86 (t, 10,0)					
5''	3,50-3,10 (m)	3,40-3,20 (m)					3,2
6''	0,92 (d, 5,1)	0,84 (d, 6,0)					0,73 (d, 5,1)
1'''	5,55 (sl)	5,62 (d, 1,8)	5,57 (sl)	5,58 (d, 2,0)			
2'''	4,01 (sl)	5,54-5,50		5,44 (dd, 2,0 e 4,0)			
3'''	3,82 (dd, 9,1 e 3,5)	5,54-5,50		5,48 (dd, 4,0 e 10,0)			
4'''	3,50 (m)	5,15 (t, 9,0)		5,07 (t, 10,0)			
5'''	3,60 (m)	3,69 (dg, 6,3 e 9,0)		4,51 (dg, 10,0 e 6,0)			
6'''	1,25 (d, 5,9)	1,21 (d, 3,0)	1,14	1,22 (d, 6,0)			
OAc		2,41 (s) 2,31 (s) 2,17 (s) 2,09 (s) 2,08 (s) 2,04 (s) 1,96 (s) 1,96 (s)					

^a Solventes usados: CDCl_3 (7, 12a), CD_3OD (7), $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ (12, 13a), CD_3SOCD_3 (14). A interação spin-spin entre átomos de 7 e 7a foi deduzida pela correlação homonuclear bidimensional ($2\text{D-}^1\text{H} \times ^1\text{H-HOMOCOSY}$); os deslocamentos químicos foram anotados em δ (ppm) e as constantes de acoplamento (J) em Hz; TMS foi usado como referência interna.



EXPERIMENTAL

Procedimentos experimentais gerais. Os pontos de fusão foram determinados em aparelho Kofler com placa aquecedora e não foram corrigidos. Os espectros IV foram registrados em pastilhas de KBr no espectrômetro 1410 da Perkin-Elmer. Os espectros UV foram obtidos em solução metanólica no espectrômetro 402 da Perkin-Elmer. O espectrômetro Bruker AC-200 (^1H : 200 MHz; ^{13}C : 50,3 MHz) foi utilizado para obtenção dos espectros de RMN ^{13}C e de RMN ^1H , inclusive 2D- $^1\text{H} \times ^1\text{H}$ -HOMOCOSY, usando-se como solvente CDCl_3 ou CD_3OD e TMS como referência interna. Os espectros de massa de baixa resolução foram obtidos em aparelho GC/MS mod. 5890/5988A da Hewlett Packard operando a 70 eV. Para cromatografia em coluna e em camada delgada usou-se sílica gel Kieselgel da Merck.

Stigmaphyllon tomentosum. Caule, folhas e raízes de um espécime de *Stigmaphyllon tomentosum* Juss., família Malpighiaceae, foram coletadas em fevereiro de 1987 nas proximidades da rodovia dos Inconfidentes, Ouro Preto, Minas Gerais. A espécie foi classificada pelo botânico Dr. J. Badini, Departamento de Ciências Biológicas – ICEB – Universidade Federal de Ouro Preto, onde se encontra exsiccata (n $^{\circ}$ 27.301).

Extração e isolamento dos constituintes. O caule, as folhas e as raízes foram secos e triturados em moimho mecânico. O caule (2,2 kg) foi extraído sucessivamente com hexano e etanol, obtendo-se após a destilação dos solventes os resíduos STCH (4,1 g) e STCE (45,6 g), respectivamente. A extração das folhas (2,1 kg) com hexano, diclorometano e etanol forneceu respectivamente STFH (9,0 g), STFC (25,2 g) e STFE (47,2 g) após destilação dos solventes das soluções. Hexano, diclorometano, acetato de etila e etanol foram usados, sucessivamente, como solvente para extração das raízes (0,7 g) e, após a eliminação dos solventes, obteve-se STRH (8,3 g), STRC (2,8 g), STRA (47,2 g) e STRE (30,8 g). O extrato STFH (9,0 g) foi dissolvido em éter de petróleo e submetido a partição com $\text{MeOH-H}_2\text{O}$ (9:1), ocorrendo a formação de uma interfase (STFH-1); esta interfase foi separada, seca e cromatografada em coluna de sílica gel para fornecer o glicosídeo 7 (187,2 mg); o material (2,9 g), solúvel em éter de petróleo, foi cromatografado em coluna de sílica gel (90,0 g), utilizando-se como eluentes misturas $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{-CHCl}_3$ (4:1; 1:1;

1:2,5), recolheram-se 82 frações de 20,0 ml cada uma, as frações 3-5 foram recristalizadas em MeOH para fornecer as misturas 2 + 3 + 4 (58,6 mg) e 1 (42,0 mg), respectivamente. O material (4,2 g) solúvel em $\text{MeOH-H}_2\text{O}$ (9:1) foi cromatografado em coluna de sílica gel (130,0 g) eluída com mistura de eluentes hexano-clorofórmio, fornecendo mistura de 5 e 6 (180,0 mg).

β -Sitosterol (1). p.f. 122 $^{\circ}\text{C}$ (MeOH). Dados espectrais, principalmente RMN ^{13}C , em acordo com valores relatados na literatura³.

Mistura de β -amirina (2), α -amirina (3) e lupeol (4). p.f. 178 $^{\circ}$ -180 $^{\circ}\text{C}$ (MeOH). A mistura apresentou dados espectrais de seus componentes em acordo com os valores descritos na literatura para a β -amirina (2), α -amirina (3) e lupeol (4)⁴⁻⁷.

Mistura de friedelina (5) e epifriedelinol (6). p.f. 242 $^{\circ}$ -244 $^{\circ}\text{C}$ (MeOH). Dados espectrais da mistura, principalmente RMN ^{13}C , indicaram a presença dos dois componentes e os valores comparáveis com os correspondentes que aparecem na literatura⁸⁻¹¹.

3,7-di- α -L-O-ramnopiranosilkanferol (7). p. f. 268 $^{\circ}$ -270 $^{\circ}\text{C}$ (MeOH). RMN ^{13}C : Tabela 2. RMN ^1H : Tabela 3. E. M. *m/z* (int. rel.) 286(100), 258(18), 257(20), 229(18).

Peracetato da 3,7-di-O- α -L-ramnopiranosilkanferol (7a). A substância 7 (20,0 mg) foi submetida a reação com anidrido acético (1,0 ml) e piridina (1,0 ml) durante 24 horas, a temperatura ambiente. Elaboração da mistura reacional como usual forneceu o derivado acetilado 7a, RMN ^{13}C : Tabela 2. RMN ^1H : Tabela 3.

Byrsonima variabilis. Flores, folhas, caule e raízes de um espécime de *Byrsonima variabilis* Juss. foram coletados em outubro de 1986, no Morro do Cruzeiro, Ouro Preto, Minas Gerais, e classificada (n $^{\circ}$ herbário: 27300) pelo botânico Dr. J. Badini (*vide supra*).

Extração e isolamento dos constituintes. As flores foram secas à temperatura ambiente, trituradas em moimho de grãos e o pó obtido (1,4 kg) foi extraído à temperatura ambiente com hexano e depois com etanol. Destilação da solução hexânica forneceu 29,4 g de resíduo e da etanólica 161,8 g. O extrato etanólico (161,8 g) foi fracionado em sílica gel (190,0 g), usando CHCl_3 , AcOEt e MeOH como eluente. O eluato AcOEt (26,4 g) foi submetido a cromatografia em coluna de sílica gel (338,0 g), utilizando-se éter, éter-AcOEt (7:3; 1:1; 3:7), AcOEt e MeOH. Coletaram-se 220 frações de 200,0 ml cada uma; a fração 7-9 (1190 mg) foi recristalizada sucessivamente em acetona para fornecer 17 (33 mg), e 18 (18,0 mg); a fração 26 foi cristalizada sucessivamente em acetona + éter para fornecer 19 (30,0 mg).

Galato de etila (17). p.f. 298 $^{\circ}$ -299 $^{\circ}\text{C}$ (CH_3COCH_3). IV ($\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$): 3450, 3300, 1740, 1620, 1520, 1250, 1040, 870. RMN de ^1H (200 MHz, CD_3COCD_3 , TMS, δ): 7,10 (s, 2H-2,6), 4,22 (g, $J = 7,0 \text{ Hz}$, CH_2), 1,30 (t, $J = 7,0 \text{ Hz}$, CH_3). RMN de ^{13}C (50,3 MHz, CD_3COCD_3 , TMS, δ): 156,0 (C-3), 109,5 (C-2) 60,6 (CH_2), 14,4 (CH_3). E. M. *m/z* (intensidades relativas): 198 (M^+ , 40), 170 (18), 153 (100).

3', 4', 5,7-Tetrahidroxiflavanona (18). p.f. 218°-220°C (CHCl₃). IV (ν_{\max} , cm⁻¹): 3360-3160, 1680, 1600, 1520, 920, 850, RMN de ¹H (200 MHz, CD₃COCD₃, TMS, δ): 6,92-7, 10 (m, 3H-2', 5', 6'), 6,00 (s1, 2H-6,8), 5,52 (dd, J = 11,0 e 5,0 Hz, H-2), 3,22 (dd, J = 18,0 e 11,0 Hz, H-3), 2,78 (dd, J = 18,0 e 5,0 Hz, H-3). E. M. *m/z* (intensidade relativa): 288 (M⁺, 5), 153 (100), 135 (2), 125 (26), 109 (42).

3-O- β -D-Glicopiranosil-3', 4', 5,7-tetrahidroxiflavona (19). p.f. 247°-248°C (CHCl₃ + C₆H₁₄). IV (ν_{\max} , cm⁻¹): 3500, 3400-3200, 1660, 1620, 1520. RMN de ¹H (200 MHz, CD₃COCD₃ + CD₃OD, TMS, δ): 7,44 (d, J = 2,0 Hz, H-2'), 7,18 (dd, J = 8,0 e 2,0 Hz, H-6'), 6,44 (d, J = 8,0 Hz, H-5'), 6,00 (d, J = 2,0 Hz; H-8), 5,90 (d, J = 2,0 Hz, H-6), 4,80 (d, J = 6,0 Hz, H-1''), 4,00-3,00 (m, 6H-2'', 3'', 4'', 5'', 6'').

AGRADECIMENTOS

Este trabalho recebeu apoio do CNPq através da concessão de bolsas de Iniciação Científica (P. C. de A. A.) e de pesquisa e de auxílios; da CAPES com bolsa de pós-graduação - PICD (J. B. de T.) e auxílios - PADCT; DA FAPERJ, auxílios. Os autores agradecem também ao Prof. Massayoshi Yoshida, (Instituto de Química, Universidade de São Paulo) pelas facilidades oferecidas para obtenção de espectros de massas. Agradecem também a Luciano Lourenço pelos serviços de digitação.

REFERÊNCIAS

1. Santos Abreu, H. dos; "Estudo dos constituintes químicos da espécie *Lophanthera lactescens* Ducke". Tese de Mestrado, UFRRJ (1985).
2. Faintw, O.; Bayllen, F.; Delaveau, P.; *J. Nat. Prod.* (1981), **44**, 576.
3. Chaurasia, N.; Wichtl, M.; *J. Nat. Prod.* (1987), **50**, 881.
4. Budzikiiwick, H.; Wilson, J. M.; Djerassi, C.; *J. Am. Chem. Soc.* (1963), **85**, 3688.
5. Ogunkoya, L.; *Phytochemistry* (1981), **20**, 121.
6. Sea, S.; Tomita, Y.; Tori, K.; *Tetrahedron Lett.* (1975), **7**.
7. Reynolds, W. F.; Lean, S. M.; Poplawski, J.; Enriquez, R. G.; Escobar, L. I.; Leon, I.; *Tetrahedron* (1986), **42**, 3419.
8. Gottlieb, H. E.; Ramaiah, A. P.; Lavil, D.; *Magn. Reson. Chem.* (1985), **23**, 616.
9. Prahash, O.; Raya, R.; Garg, H. S.; Bhakussi, D. S.; *Magn. Reson. Chem.* (1987), **25**, 39.
10. Patra, A.; Chandhuri, S. K.; *Magn. Reson. Chem.* (1987), **25**, 95.
11. Patra, A.; Mukhopadhyaya, A. K.; Mitra, A. K.; *Org. Magn. Reson.* (1981), **17**, 166.
12. Breitmaier, E.; Voelter, W.; *Carbon-13 NMR Spectroscopy: High-Resolution Methods and Application in Organic Chemistry and Biochemistry* (3^a ed.), VCH, Weinheim (1987).
13. Anderson, W. K.; Omor, A. A.; Christensen, S. B.; *Phytochem.* (1987), **26**, 291.
14. Guinaudean, H.; Seligman, O.; Wagner, H.; Neeszmelyi, A.; *Phytochemistry* (1981), **20**, 1113.
15. Mizuno, M.; Iinuma, M.; Tanaka, T.; Sakakibana, N.; Fujikawa, T.; Hanioka, S.; Ishida, Y.; Liu, X.; Murata, H.; *Phytochemistry* (1988), **27**, 3645.
16. Markham, K. R.; Chari, M.; *Carbon-13 NMR Spectroscopy of Flavonoids*, in *The Flavonoids: Advances in Research* (J. B. Harborne e T. J. Mabry, eds.) Chapman & Hall, London (1982).
17. Mabry, T. J.; Markham, K. R.; Thomas, M. B.; *The Systematic Identification of Flavonoids*, Springer-Verlag, Berlin (1970).
18. Alcaraz, M. J.; Jiménez, M. J.; *Fitoterapia* (1988) **LIX**, 25.
19. Harbone, J. B.; Mabry, T. J.; Mabry, H. (eds), *The Flavonoids*, Chapman and Hall, London (1975).