

CONSTITUINTES QUÍMICOS DE *SIMABA OBOVATA* Spruce*

Nedir N. Dutra, Hélio de M. Alves, Mário G. de Carvalho e Raimundo Braz Filho

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Caixa Postal 74541, 23851 - Seropédica - RJ

Recebido em 20/3/91; cópia revisada em 29/10/91

From the leaves and stems of *Simaba obovata* Spruce, family Simaroubaceae, were isolated 3,4-dihydro-2,5,7,8-tetramethyl-2-(4,8,12-trimethyltridecyl)-6-cromanol (α -tocopherol), *myo*-inositol, β -sitosterol, 3-O- β -glucopyranosylsitosterol, betulin, α -amyrin, β -amyrin, gallic acid, 1-O- β -D-ethylglucopyranoside, β -(*p*-hydroxyphenyl)-ethyl alcohol, anthraquinone and 1,5-dihydroxy-3-methyl-7-methoxyanthraquinone. The structures of these compounds were elucidated by spectral data, including 2D NMR experiments.

Keywords: Simaroubaceae; *Simaba obovata*; anthraquinones

INTRODUÇÃO

A família Simaroubaceae é constituída por 24-32 gêneros, contendo entre 170 e 200 espécies na forma de árvores e arbustos, com uma distribuição pantropical. Dentro dos limites da flora neotropical ocorrem 11 gêneros com 101 espécies¹. Várias espécies já foram investigadas química e farmacologicamente². Entre as diversas substâncias isoladas de espécies desta família destacam-se os quassinóides, produtos naturais formados por biotransformação de triterpenos³. O interesse pelos quassinóides foi despertado por suas atividades biológicas, especialmente antileucêmica⁴.

Este trabalho descreve os constituintes químicos isolados de *Simaba obovata*, coletado no Jardim Botânico do Rio de Janeiro, Brasil.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fracionamento cromatográfico dos extratos hexânico e etanólico das folhas e caule de *Simaba obovata* permitiu o isolamento de tocoferol (1), *mio*-inositol (2), β -sitosterol (3), 3-O- β -D-glicopiranosilsitosterol (3a), antraquinona (4), 1,5-dihidroxi-3-metil-7-metoxiantraquinona (4a), uma mistura de α -amirina (6) e β -amirina (7), betulina (5), ácido gálico (8), 1-O- β -D-etilglicose (9) e o β -(*p*-hidroxifenil) etanol (10). As substâncias 2, 3a, 5 e 9 foram purificadas e caracterizadas após a preparação dos derivados 2a, 3b, 5a e 9a, respectivamente. As estruturas destas substâncias foram estabelecidas com base na interpretação de seus dados espectrais.

As substâncias conhecidas 1-4 e 5-10 foram identificadas pelos dados espectrais das substâncias originais e derivados acetilados (2a, 3b, 5a e 9a), envolvendo comparação com dados registrados na literatura (*vide* parte experimental).

Os espectros de RMN ¹H e de correlação homonuclear bidimensional (¹H x ¹H-HOMOCOSY), registrados a 200 MHz, permitiram assinalar os deslocamentos químicos e os valores das constantes de acoplamento (J) de todos os prótons do derivado hexaacetilado do *mio*-inositol (2a). Os deslocamentos químicos dos átomos de carbono deste acetato encontram-se também assinalados na parte experimental.

A estrutura da substância 2 foi definida com base na análise comparativa dos deslocamentos químicos dos átomos de carbono monoprotonados revelados pelos espectros de RMN ¹³C totalmente desacoplado e DEPT (RMN ¹³C-DEPT)⁵ e valores descritos na literatura⁶. Os espectros de RMN ¹H e RMN ¹³C do derivado acetilado 2a confirmaram esta dedução e o espectro bidimensional (2D) de correlação homonuclear ¹H x ¹H (2D-¹H x ¹H-HOMOCOSY)⁵ permitiu assinalar os deslocamentos químicos de todos os átomos de hidrogênio, garantindo-se a configuração relativa inserida em 2a após a obtenção dos valores das constantes de acoplamento (J) no espectro unidimensional (parte experimental).

A identificação do β -sitosterol (3) e seu glicosídeo acetilado (3b) envolveu a comparação dos deslocamentos químicos dos átomos de carbono com valores descritos na literatura^{7,8}. O reconhecimento do número de átomos de hidrogênio sustentados por cada átomo de carbono foi assegurado pela comparação de espectros de RMN ¹³C totalmente desacoplado e RMN ¹³C-DEPT realizados com $\phi = 90^\circ$ (CH) e $\phi = 135^\circ$ [CH e CH₃ registrados em fases opostas (*anti*-fase) do CH₂]. Assim tornou-se possível atribuir corretamente os deslocamentos químicos 26,06 (CH₂) e 29,13 (CH) ppm para os átomos de carbono 23 e 25, respectivamente^{9,10}.

A fórmula molecular C₁₆H₁₂O₅ para a antraquinona 4a foi deduzida com base na massa molecular revelada pelo espectro de massas [M⁺234 (100%)] e na contagem dos números de átomos de carbono e de hidrogênio através dos espectros de RMN ¹³C e RMN ¹H, respectivamente. A presença de dois grupos hidroxila envolvidos em sistemas quelatogênicos em hexanéis foi indicado pelos sinais simples em 12,28 e 12,08 ppm no espectro de RMN ¹H. Os sinais simples em 3,89 (OCH₃) e em 2,41 (CH₃) foram atribuídos a grupos metoxila e metila respectivamente. Neste ponto, foi possível ampliar a fórmula molecular para C₁₄H₄(OH)₂(OCH₃)(CH₃) e reconhecer a necessidade de esqueleto molecular básico com oito posições disponíveis para localização de quatro substituintes [(OH)₂(OCH₃)(CH₃)] e quatro prótons aromáticos constituindo dois sistemas AB, representantes de dois pares de átomos de hidrogênio que mantém entre si relação *meta* [δ H7,59 e 7,04 (singletos largos que foram convertidos em dupletos (J=2Hz) após irradiação na frequência de absorção dos prótons do grupo metila); 7,32 (*d*,J=2,5) e 6,64 (*d*,J=2,5 Hz) ppm]. Assim, surgiram as possibilidades estruturais 1,5-dihidroxi-3-metil-7-metoxi- (4a) e 1,8-dihidro-3-metil-6-metoxiantraquinona (4b). A comparação dos dados de RMN ¹H de 4a e da fisiona (4b) descrita na literatura^{11,12} mostrou clara-

* Esta publicação envolve parte do trabalho de tese de Mestrado de H. de M. Alves (Professor do Departamento de Farmacognosia - UFRJ) apresentada ao C.P.G.Q.O., Departamento de Química, UFRJ.

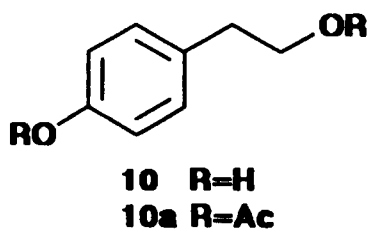
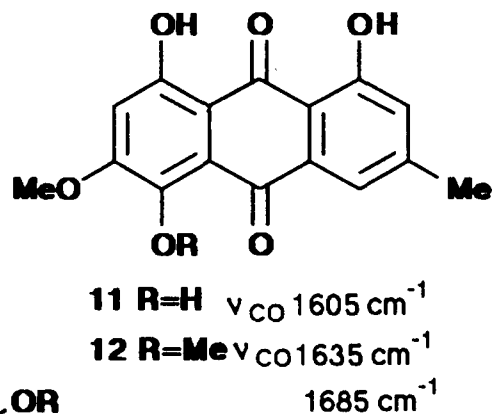
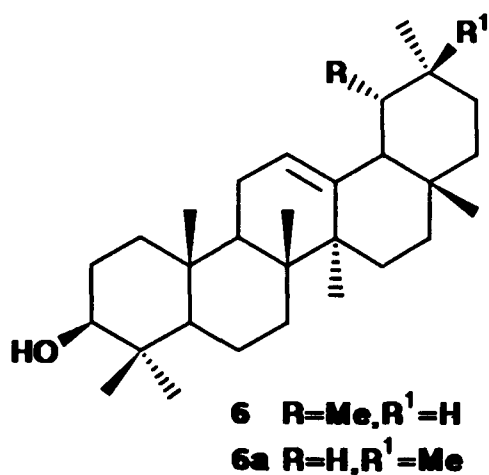
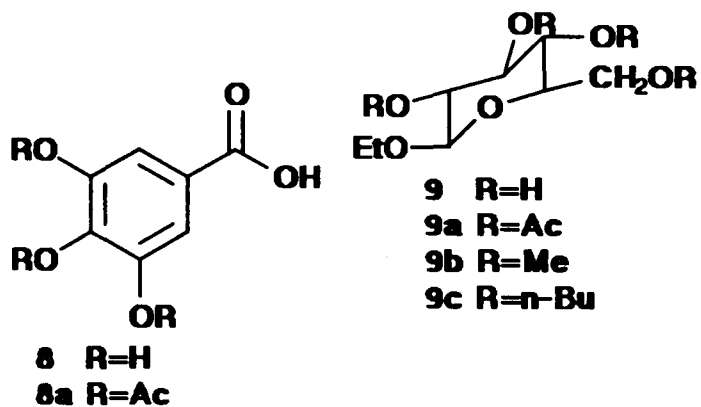
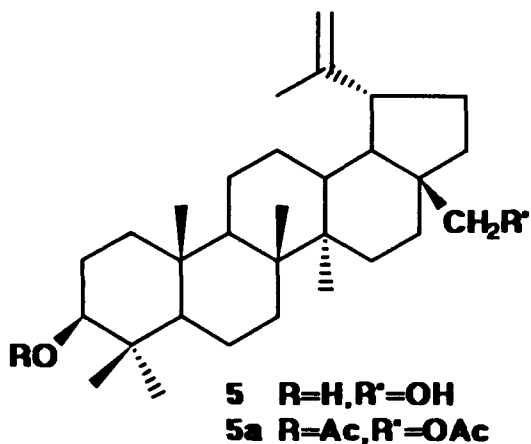
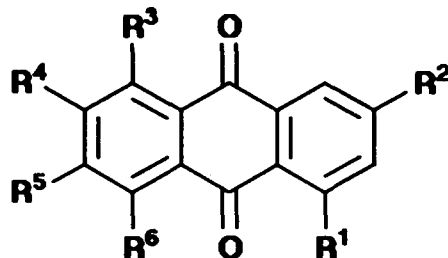
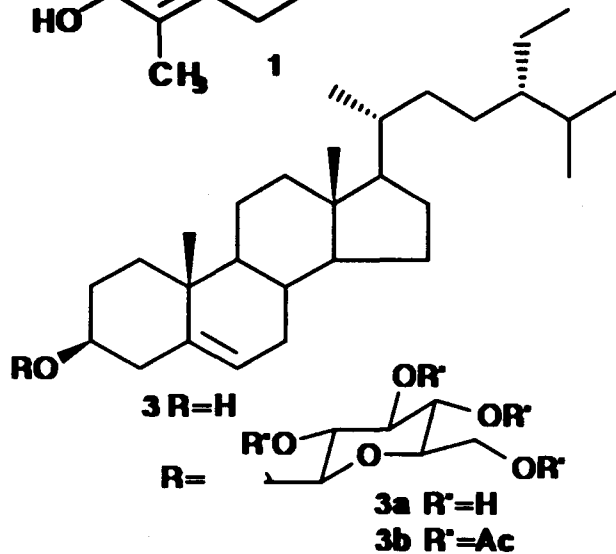
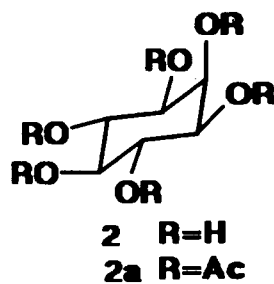
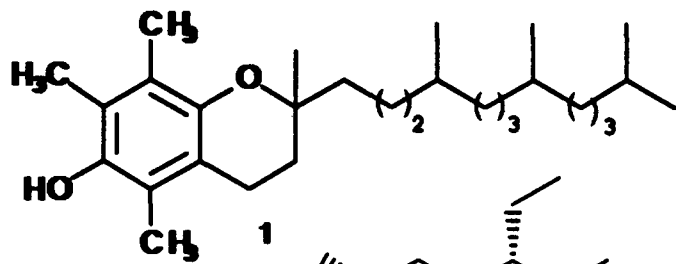


TABELA 1. Dados de RMN ¹H das antraquinonas 4a e 4b^{11,12} (200 MHz, CDCl₃ como solvente e TMS como referência interna) e os deslocamentos químicos dos átomos de carbonos de 4⁶ e 4a.

Posição	δ _H ^a		δ _C	
	4a	4b	4a ^c	4
1	-	-	157,00	127,2
2	7,04(<i>sl</i> → <i>d</i> ,2,0 Hz) ^b	7,24(<i>sl</i>)	124,51	134,1
3	-	-	-	134,1
4	7,59(<i>sl</i> → <i>d</i> ,2,0 Hz) ^b	8,03(<i>sl</i>)	121,27	127,2
4a	-	-	-	133,5
5	-	7,69(<i>d</i> ,J=2,5 Hz)	157,00	-
6	6,64(<i>d</i> ,J=2,5 Hz)	-	106,76	-
7	-	6,92(<i>d</i> ,J=2,5 Hz)	165,17	-
8	7,32(<i>d</i> ,J=2,5 Hz)	-	108,21	-
8a	-	-	-	-
9	-	-	183,00	183,1
9a	-	-	-	-
10	-	-	-	-
10a	-	-	-	-
OH	12,28(<i>s</i>)	-	-	-
	12,08(<i>s</i>)	-	-	-
CH ₃	2,41(<i>s</i>)	2,44(<i>s</i>)	22,67	-
OCH ₃	3,89(<i>s</i>)	3,96(<i>s</i>)	56,08	-

^aA interpretação do espectro de RMN ¹H foi facilitada pela utilização de experiências 2D-¹H x ¹H-HOMOCOSY;

^bExperiências de dupla ressonância com irradiação na frequência dos prótons do grupo metila converteu o singlete largo (*sl*) em dubleto (*d*).

^cOs sinais dos átomos de carbono não protonados não foram observados devido a pequena quantidade de amostra disponível.

mente diferenças significativas nos deslocamentos químicos dos prótons aromáticos das duas antraquinonas (Tabela 1). A caracterização definitiva dos dois sistemas AB e a atribuição dos deslocamentos químicos dos prótons aromáticos de 4a foram assegurados por experiências de diferença espectral para observar efeito nuclear Overhauser (NOE) através de irradiação nas frequências de absorção dos prótons metoxilícos (δH3,89 ppm) e metilícos (δH 2,41 ppm). Irradiação dos prótons do grupo metoxila forneceu NOE em H-6 (1,29%) e H-8 (2,37%). Irradiação na frequência de absorção dos prótons do grupo metila revelou NOE em H-2 (4,9%) e H-4 (4,15%), além de converter os sinais (singletos largos) correspondentes em dubletos (J=2,0 Hz). A presença no espectro IV de uma única banda em 1620 cm⁻¹ correspondente aos dois grupos carbonila envolvidos em ponte de hidrogênio intramolecular revelou-se, também, em acordo com a estrutura 1,5-dihidroxi-3-metil-7-metoxiantraquinona (4a). A existência de carbonila antraquinônica sem *peri*-hidroxila pode ser reconhecida por absorção em torno de 1680 cm⁻¹ (e.g.11 e 12¹³). Os assinalamentos dos deslocamentos químicos dos átomos de carbono de 4a (Tabela 1) basearam-se na comparação com os valores registrados para a antraquinona (4) e na utilização de parâmetros correspondentes aos grupos substituintes⁶.

A antraquinona 4a ainda não foi registrada na literatura como produto natural. Torna-se oportuno destacar que, a frequência de antraquinonas na família Simaroubaceae apresenta-se relativamente baixa, como demonstra a Tabela 2^{14,25} atualizada com a inclusão das duas antraquinonas isoladas de *Simaba obovata*. Como se observa nesta tabela, as antraquinonas descritas na literatura foram encontradas somente nos

gêneros *Alvaradoa*, *Brucea* e *Picramnia*. A presença de antraquinonas em *Simaba obovata* pode contribuir para a permanência da classificação botânica de Engler, reafirmado por Cronquist, com a tribo *Simaroubaceae* constituída pelos gêneros *Quassia*, *Samadera*, *Simaba* e *Simarouba*, já que Nootebook propôs a conversão desses gêneros em seções de um gênero *Quassia*¹⁴.

A presença dos triterpenos α-amirina (6) e β-amirina (7) como mistura na fração que continha a betulina (5), foi reconhecida, principalmente, através de espectros de RMN ¹³C (desacoplado e DEPT). Destacou-se os sinais correspondentes aos átomos de carbono da betulina (5) e comparou-se os valores restantes com os da α e β-amirina registrados na literatura^{15,16}. Além dos sinais que confirmaram os anéis A,B,C,D, e E dos três componentes, mereceram destaque os sinais dos carbonos olefínicos em 150,16 (C-20) e 109,98 ppm (C-29) da betulina (5), 125,00 (C-12) e 140,10 (C-13) da α-amirina (6) e 122,37 (C-12) e 142,00 (C-13) da β-amirina (7) e dos carbonos carbinólicos em 78,97 (intenso, C-3), representante dos três componentes, e 60,54 ppm (CH₂OH) da betulina. A ausência de hidroxila no carbono 28 de 6 e 7 justifica-se pelos sinais em 58,59 e 47,47 correspondentes a absorção do CH-18 dos dois componentes¹⁶. O espectro de RMN ¹H apresentou sinais compatíveis com estes componentes na fração.

O ácido gálico (8) foi identificado através de ponto de fusão e espectros IV¹⁷ e de massas, além do espectro de RMN¹H do seu derivado acetilado (8a).

O grupo etoxi da substância 9 foi reconhecido pelos sinais em 3,91 (*dq*, J=7,3 e J=10,3 Hz) e 3,59 (*dq*, J=7,3 e J=10,3 Hz) e 1,20 (*t*, J=7,3 Hz) observados no espectro de RMN ¹H (200 MHz) do derivado acetilado 9a. Os deslocamentos químicos e as constantes de acoplamento (J=8,1 e J=9,1, interação axial-axial) dos prótons do anel heterocíclico e do grupo hidroxil-metileno (descritos na parte experimental) permitiram caracterizar o derivado como 1-O-etil-2,3,4,6-tetra-Oacetil-β-D-glicopiranosídeo (9a) e, conseqüentemente, a substância original como 1-O-etil-β-D-glicopiranosídeo (9). Outros derivados 1β-O-alkil-D-glicopiranosídeo encontram-se descritos na literatura (e.g. 9b e 9c¹⁸). Entretanto, no caso presente não se pode afastar definitivamente a possibilidade de formação de 9a como produto de reação da glicose com o etanol usado como solvente na preparação do extrato. Para afastar esta possibilidade, torna-se necessário repetir a extração com metanol.

Finalmente, a estrutura do álcool 2-feniletílico (10) foi definida com base na interpretação dos dados fornecidos por espectros de RMN ¹H, RMN ¹³C, de massas e IV (parte experimental) da substância original e seu derivado acetilado (10a). Esta substância encontra-se descrita na literatura como tirosol¹⁸.

CONCLUSÃO

Contrariando a expectativa, o espécime de *Simaba obovata* utilizado neste estudo não forneceu substâncias pertencentes à classe dos quassinóides, metabólitos secundários considerados característicos da família Simaroubaceae, e nem cantinonas, alcalóides encontrados em outras espécies do gênero *Simaba*¹⁹.

As duas antraquinonas 4 e 4a estão sendo registradas pela primeira vez em Simaroubaceae, sendo a 4a inédita como produto natural. A Tabela 2 relaciona todas as antraquinonas isoladas desta família até o momento.

PARTE EXPERIMENTAL

Procedimentos experimentais gerais. Os p.f. foram determinados em Kofler e não foram corrigidos. Os espectros I.V. foram obtidos em um espectrômetro Perkin Elmer modelo 1420, em pastilha de KBr ou filme. Os espectros de RMN foram registrados em instrumentos Varian T-60 (¹H: 60 MHz),

TABELA 2. Antraquinonas isoladas de espécies da família Simaroubaceae^{14,25}.

	Posições								Espécie
	1	2	3	4	5	6	7	8	
01	OH	H	Me	H	H	H	H	OH	<i>Alvaradoa amorphoides</i> <i>Picramnia sellowii</i> <i>Picramnia parvifolia</i> <i>Brucea javanica</i>
02	OH	H	Me	H	H	H	H	O-Gli	<i>Picramnia amorphoides</i> <i>Brucea javanica</i>
03	OH	H	COOH	H	H	H	H	OH	<i>Picramnia parvifolia</i>
04	OH	H	Me	H	H	OH	H	OH	<i>Picramnia sellowii</i> <i>Picramnia parvifolia</i> <i>Brucea javanica</i>
05	OH	H	CH ₂ OH	H	H	H	H	OH	<i>Picramnia parvifolia</i>
06	OH	H	Me	H	H	OMe	H	OH	<i>Picramnia sellowii</i> <i>Picramnia parvifolia</i> <i>Picramnia spp.</i>
07	H	H	H	H	H	H	H	H	<i>Simaba obovata</i> ^a
08	OH	H	Me	H	OH	H	OMe	H	<i>Simaba obovata</i> ^a

^aResultado apresentado neste trabalho

FT 80 (¹H: 80 MHz, ¹³C: 20MHz) ou Bruker AC-200 (¹H: 200 MHz; ¹³C: 50,3 MHz), usando-se CDCl₃ como solvente e TMS como referência interna. Os espectros de massas de baixa resolução foram obtidos com o espectrômetro V.G. micromass NMRf a 70 eV. Usou-se sílica gel Merck 60 (Art. 7734) para coluna e 60H (Art. 7736) para cromatografia em camada fina.

Material Vegetal. Um espécime de *Simaba obovata* Spruce foi coletado no Jardim Botânico do Rio de Janeiro, no mês de janeiro, e classificado pelo professor Hélio Guiglianely Magalhães. Uma excisada do espécime encontra-se arquivada no Jardim Botânico do Rio de Janeiro.

Extração e isolamento dos constituintes. As folhas (1,35 kg) e os galhos (1,95 kg) após secos e moídos foram submetidos, separadamente, a extração exaustiva, por percolação a frio, com hexano e depois com etanol. Os extratos foram concentrados em evaporador rotativo, sob pressão reduzida, e forneceram os resíduos: HF (27,9 g), HC (30,0 g) dos extratos hexânicos das folhas (HF) e do caule (HC); EF (143,0 g) e EC (176,1 g) dos extratos etanólicos das folhas e caule, respectivamente.

O resíduo HF (27,9 g) foi submetido a cromatografia em coluna seca, usando sílica gel como adsorvente em coluna de nylon (φ 40 mm) e como eluente hexano clorofórmio (9:1); a coluna foi dividida em 17 partes e, então, cada parte foi extraída sucessivamente com clorofórmio e metanol; as soluções obtidas foram concentradas em evaporador rotativo; a análise das 17 frações por cromatografia em camada delgada de sílica permitiu constituir três grupos: HF-1 (frações 1 a 3); HF-2 (frações 4 a 7) e HF-3 (frações 11 e 12). A fração HF-1 apresentou como principal componente uma mistura de n-alcenos (490 mg), material cristalino, PF 63-68°C; a fração HF-2 forneceu uma mistura de ésteres alifáticos saturados (908 mg); a fração HF-3 foi purificada em coluna de sílica e forneceu a substância 1 (31 mg), óleo amarelo; as frações restantes revelaram clorofila como principal componente.

O resíduo EF (143,0 g) foi fracionado em coluna de sílica gel usando clorofórmio + metanol (9:1) como eluente inicial, aumentando-se a polaridade gradualmente com maiores quantidades de metanol. Das 15 frações recolhidas, a fração 8 (60 mg) foi acetilada com anidrido acético e piridina; o deri-

vado acetilado obtido foi filtrado em sílica gel e recristalizado em éter de petróleo + etanol (1 : 1) para fornecer a substância 2a (50 mg).

O resíduo HC (30 g) foi fracionado em coluna de sílica, usando hexano + clorofórmio (9 : 1) como eluente inicial e aumentando-se a polaridade com quantidades crescentes de clorofórmio. As 40 frações recolhidas foram analisadas através de cromatografia em camada fina e reunidas em grupos: HC-1 (frações 1 a 12); HC-2 (frações 13 a 17), HC-3 (frações 18 a 30), HC-4 (fração 31), HC-5 (fração 32 e 33) e HC-6 (frações 34 a 40). HC-1 apresentou os constituintes encontrados em HF-1 e HF-2. De HC-2 isolou-se a substância 3 (11,5 mg) como principal componente. HC-3 revelou-se constituído de 3, clorofila e uma terceira substância de coloração amarela que, após cristalização em éter de petróleo + etanol, forneceu 4a (6,5 mg). Recristalização de HC-4 em éter de petróleo + etanol forneceu a substância 5 (320 mg) que, por ser insolúvel nos solventes comumente usados para obtenção de espectros de RMN, foi convertida no derivado 5a por reação com anidrido acético e piridina. O grupo HC-5 foi filtrado em sílica usando clorofórmio como eluente e forneceu 45,0 mg de mistura dos triterpenos 6 e 7 impurificados com 5. HC-6 revelou a presença de clorofila como principal componente.

O resíduo EC (176,1 g) foi submetido a partição com acetato de etila e a porção solúvel (20 g) foi fracionada em coluna de sílica gel, usando clorofórmio como eluente inicial e mistura com metanol em polaridade crescente. Foram recolhidas 92 frações de 100 ml cada uma. Estas frações foram analisadas por cromatografia em camada fina e reunidas em grupos. O EC-2 (frações 16 a 50) forneceu a substância 8 (100 mg) após adição de clorofórmio. O grupo EC-3 (frações 51 a 60) forneceu precipitado branco leitoso (9) após adição de acetato de etila; este precipitado foi acetilado com anidrido acético e piridina e forneceu o derivado acetilado 9a (80 mg) cristalino. O grupo EC-4 (frações 61 a 80) foi cristalizado numa mistura de éter de petróleo e etanol para fornecer a substância 3a (75 mg); a água mãe desta cristalização, após evaporação do solvente, foi submetida a cristalização com hexano e forneceu a substância 10 (100 mg). O grupo EC-5 (frações 81 a 90) forneceu a substância 4 (4,5 mg) após cristalização em éter de petróleo + metanol.

3,4-Dihidro-2,5,7,8-tetrametil-2(4,8,12-trimetiltridecil)-6-Cromanol (α -tocoferol) (1). Óleo. Dados fornecidos pelos espectros IV e RMN ^1H (60 MHz, CDCl_3 , TMS) idênticos aos descritos na literatura^{17,20}.

Acetato do *mio*-inositol (2a). PF 210-212°C (Lit²¹ 216-17). RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS), inclusive correlação homonuclear bidimensional ($^1\text{H} \times ^1\text{H}$ -HOMOCOSY): 5,57 (t, 2,8 Hz, H-2); 5,46 (t, 10,5 Hz, H-4 e H-6); 5,16 (t, 10,5 Hz, H-5); 5,08 (dd, 10,5 e 2,8 Hz, H-1 e H-3); 2,17 (s, 3H, CH_3 -5); 1,97 (s, 9H, $3 \times \text{CH}_3$) e 1,96 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$); RMN ^{13}C (50,3 MHz, CDCl_3 , δ) totalmente desacoplado e DEPT ($\theta=90$ e $\theta=135$): 169,6 e 169,3 ($\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2$); 70,89 ($\text{CH}-5$); 69,4 ($\text{CH}-1$ e $\text{CH}-3$); 68,4 ($\text{CH}-4$ e $\text{CH}-6$); 68,1 ($\text{CH}-2$); 20,6; 20,4 e 20,37 ($6 \times \text{H}_3\text{C}-\text{COO}-$).

24- α -Etil-colesta-5-en-3 β -ol(β -sitosterol) (3). PF. 134-136°C (Lit. 133-135°C), IV., RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS) e RMN ^{13}C (50,3 MHz, CDCl_3 , δ) totalmente desacoplado e DEPT ($\theta=90$ e $\theta=135$) forneceram dados idênticos aos descritos na literatura^{9,17,22,23,24}. Os dados dos sinais de átomos de carbono deduzidos dos espectros RMN ^{13}C -DEPT asseguram a correção dos deslocamentos químicos dos CH_2 -23 e 25 para 26,06 e 29,13, respectivamente¹⁰.

3 β -O-2,3,4,6-Tetra-O-acetil-D-glicopiranosilosterol(3b). PF. 170-175°C, RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS) e 2D ($^1\text{H} \times ^1\text{H}$ -HOMOCOSY), RMN ^{13}C (50,3 MHz, CDCl_3 , δ) totalmente desacoplado e DEPT ($\theta=90$ e $\theta=135$) e EM revelaram-se em acordo com os dados descritos na literatura^{7,8}.

Antraquinona (4). PF. 280-82°C. IV, RMN ^1H e EM revelaram-se em acordo com dados descritos na literatura^{22,18,26}.

1,5-Dihidroxi-3-metil-7-metoxi-antraquinona (4a). PF. 202-205°C. IV: $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}) 1620, 1610, 1570, 1480; EM m/z (int. relat.): 284 (M^+ , 100), 269 (1), 256 (13), 254 (10), 241 (12), 226 (5), 225 (5), 213 (6), 183 (4). RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3 , δ): Tabela 1. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS) e 2D ($^1\text{H} \times ^1\text{H}$ -HOMOCOSY): Tabela 1.

3 β ,28-Diacetoxilup-20 (29)-eno(diacetato da betulina, 5a). PF. 254-8°C. IV, RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS) e RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) totalmente desacoplado e DEPT ($\theta=90$ e $\theta=135$) e EM apresentaram-se em acordo com dados relacionados na literatura²⁷.

α -Amirina (6)+ β -amirina (7). RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS) e RMN ^{13}C (50,3 MHz, CDCl_3) totalmente desacoplado e DEPT ($\theta=90$ e $\theta=135$) em acordo com dados da literatura^{15,16,27}.

Ácido gálico (8). PF. 200-205°C. IV e EM em acordo com a literatura^{17,26}. O derivado triacetato (8a) permitiu confirmação através dos dados de RMN ^1H (60 MHz, CDCl_3 , TMS, δ) 7,8 (s, 2H), 7,2 (sl, OH), 2,3 (s, 9H, H_3CCO).

1-O-Etil-2,3,4,6-tetra-O-acetil- β -D-glicopiranosídeo (9a). PF. 110-115°C. IV $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 1740, 1100, 1030. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS, δ): 5,26 (t, J=8,9 Hz, H-3); 5,09 (t, J=8,9 Hz, H-4); 5,00 (dd, J= 8,1 e 8,9 Hz, H-2); 4,51 (d, J= 8,1 Hz, H-1); 4,27 (dd, J=11,3 e 4,8 Hz, H-6b); 4,14 (dd, J=11,3 e 1,9 Hz, H-6a); 3,91 e 3,59 (dq, J= 7,3 e 10,3 Hz, CH_2O); 3,5-3,9 (m, H-5); 2,07; 2,04, 2,01 e 7,00 (s, 3H cada, H_3CCO); 1,20 (t, J=7,3 Hz, CH_3).

β -(*p*-hidroxifenil) etanol (tirosol, 10). Óleo. IV em acordo com a literatura^{17,18}. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , TMS): 7,00(d, J=8,0 Hz, H-2 e H-6); 6,72 (d, J=8,0 Hz, H-3 e H-5); 3,80 (t, J=7,0 Hz, CH_2O); 2,75 (t, J= 7,0 Hz, CH_2 - ϕ). RMN ^{13}C (50,3 MHz, CDCl_3) δ : 154,5 (C-4); 130,0 (C-2,6); 109,8 (C-1); 115,5 (C-3,5); 67,7 (C-8); 38,1 (C-7). EM m/z (int. relat.) 138 (M^+ , 64), 103 (43), 107 (100), 91 (8), 79 (15), 77 (65).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FAPERJ pelos auxílios recebidos e as bolsas de Iniciação Científica (N.N.D.), de Pós-graduação (H. de M.A.) e de pesquisa con-

cedidas pelo CNPq. Agradecemos, também ao Prof. A.J.R. da Silva, NPPN-UFRJ, pela obtenção de espectros de massas, e Osmar Goulart Cunha pelos serviços datilográficos.

REFERÊNCIAS

1. Calvalcante, P.B.; *Revisão taxonômica do gênero Simaba Aubl (Simaroubaceae) na América do Sul*, Publ. avulsas n° 37, Belém-Pará, Museu Emilio Goeldi (1983) BSP.
2. Polonsky, P.; *Fortsch. Chem. Org. Naturst.* (1973) **30**, 101.
3. Torssell, K.B.G.; *Natural Product Chemistry - A Mechanistic and Biosynthetic Approach to Secondary Metabolism*, John Wiley, New York (1983).
4. Kupchan, S.M., Britton, R.W., Lacadie, J.A.; Ziegler, M.F.; Siegel, C.W.; *J. Org. Chem.* (1975) **40**, 648.
5. Derome, A.E.; *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*, Pergamon Press, Oxford (1988).
6. Breitmaier, E.; Voelter, W.; *Carbon-13 NMR Spectroscopy: High Resolution Methods and Applications in Organic Chemistry and Biochemistry* (3ª Edição), VCH, Weinheim (1987).
7. Braz Filho, R.; Gottlieb, H.E.; Mourão, A.P.; Miranda, C.H.S.; *An. Acad. brasil. Ci.* (1986) **58**, 363.
8. Guevara, A.P.; Lim-Sylianco, C.Y.; Dayrit, F.M.; Finch, P.; *Phytochemistry* (1989) **28**, 1721.
9. Chaurasia, N.; Wichtt, M.; *J. Nat. Prod.* (1987) **50**, 881.
10. Itoh, T.; Yoshida, K.; Tamura, T.; Matsumoto, T.; *Phytochemistry* (1982) **21**, 727.
11. Kalidhar, S.B.; *Phytochemistry* (1989) **28**, 2455.
12. Steglich, W.; Lösle, W.; *Tetrahedron* (1969) **25**, 4391.
13. Rao, B.K.; Hanumaiah, T.; Rao, C.P.; Rao, G.S.; Rao, K.V.J.; Thomson, R.H.; *Phytochemistry* (1983) **22**, 2583.
14. Simão, S.M.; Quassinóides. Revisão Crítica do Conhecimento Estrutural e Biosíntese e Quimiosistemática de Simaroubaceae. Tese de Mestrado, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil (1986). p. 10, 11.
15. Bruno, M.; Savona, G.; Hueso-Rodriguez, J.A.; Pascual, G.; Rodriguez, B.; *Phytochemistry* (1987) **26**, 497.
16. Seo, S.; Tomita, Y.; Tori, K.; *Tetrahedron Lett.* (1975), 7.
17. Pouchert, C.J.; *The Aldrich Library of IR Spectra - III Edition* (1981).
18. Devon, T.K.; Scott, A.S.; *Handbook of Naturally Occurring Compounds*, Academic Press, London, Vol. 1 (1975).
19. Giesbrecht, A.M.; Gottlieb, H.E.; Gottlieb, O.R.; Goulart, M.O.F.; Lima, R.A. de; Sant'Ana, A.E.G.; *Phytochemistry* (1980) **19**, 313.
20. Bhacca, N.S.; Johnson, L.F.; Shoolery, J.N.S.; *High Resolution NMR Spectra Catalog*, of the Analytical Instr. Div. of Varian, Nat. Press., USA (1962), 366.
21. Buckingham, J.; Donagly, S.M.; *Dictionary of Organic Compounds*, (Fifth ed. - First Supplement), Chapman and Hall, N.Y. (1983). p 337.
22. Thompson, M.J.; Dutky, S.R.; Paterson, G.W.; Gooden, E.L.; *Phytochemistry* (1971) **11**, 1781.
23. Pouchert, C.J.; *The Aldrich Library of NMR Spectra (II Ed.)*, Vol.2, (1983). p. 870, 919B, 920B.
24. Rubinstein, I.; Goad, L.J.; Clague, A.D.H.; Mulheirn, L.J.; *Phytochemistry* (1976) **15**, 195.
25. Wang, S.; Rougmin, Y.; Zhao, H.; Hou, B.; Li, X.; *Shenyang Yaoxueyuan Xuebao* (1988) **5**, 196; *Chem. Abstr.* (1989) **110**, 72522j.
26. Budzikiewicz, M.; Djerassi, C.; Williams, D.H.; *Mass Spectra of Organic Compounds*, Holden Day Inc., London (1967). p. 537.
27. Teresa, J. de P.; Urones, J.G.; Marcos, I.S.; Basale, P.; Senero-Cuadrado, M.J.; Moro, R.F.; *Phytochemistry* (1987) **26**, 1767.