

CONSTITUINTES QUÍMICOS DE *OCHROMA LAGOPUS SWARTZ*[#]

Vanderlúcia F. Paula, Luiz C. A. Barbosa* e Antônio J. Demuner

Departamento de Química - Universidade Federal de Viçosa - 36571-000 - Viçosa - MG

Oliver W. Howarth

Department of Chemistry - University of Warwick - Coventry - CV4 7AL - England - UK

Dorila P. Veloso

Departamento de Química - Universidade Federal de Minas Gerais - 31270-901 - Belo Horizonte - MG

Recebido em 6/6/95; aceito em 16/8/95

CHEMICAL CONSTITUENTS OF *OCHROMA LAGOPUS SWARTZ*. Phytochemical investigation of the heartwood of *Ochroma lagopus* Swartz, led to the isolation of coumarins scopoletin (9) and cleomiscosin A (10); lignans boehmenan (11) and secoisolariciresinoyl diferulate (12), besides β -sitosterol (6a), stigmasterol (6b) and a mixture of fatty acids and esters.

Keywords: *Ochroma lagopus*; bombacaceae; coumarins; lignans.

INTRODUÇÃO

A família Bombacaceae (Malvales) possui cerca de 28 gêneros e 200 espécies amplamente distribuídas em regiões tropicais e subtropicais^{1,2}.

Dos poucos estudos químicos realizados com plantas desta família tem-se o registro do isolamento e identificação das seguintes substâncias: β -sitosterol, triacontanol, naftol, naftoquinonas, 7-hidroxicadeleno, antocianinas e flavonóides glicosilados^{2,3}.

O presente trabalho descreve o primeiro estudo dos constituintes químicos de *Ochroma lagopus* Swartz^{4,5}, planta da família Bombacaceae, popularmente conhecida como balsa, devido à baixa densidade de sua madeira⁶. A madeira de *O. lagopus* é utilizada nas guianas e na Amazônia para a fabricação de jangadas e urnas mortuárias⁷. O único registro da atividade biológica desta planta é em medicina veterinária e refere-se à administração de chás de sua casca a vacas para auxiliar na expulsão da placenta após o parto⁸.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O fracionamento do extrato hexânico do caule de *Ochroma lagopus* resultou na obtenção de uma fração oleosa, cujos espectros no infravermelho (IV) e de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ¹H) indicaram tratar-se de uma mistura de ésteres de cadeia longa.

Essa fração foi então submetida à transesterificação com MeONa/MeOH⁹. Os ésteres metílicos resultantes foram identificados por cromatografia em fase gasosa como: palmitato (C16:0), estearato (C18:0), oleato (C18:1), linoleato (C18:2) e linolenato (C18:3).

Ésteres metílicos:

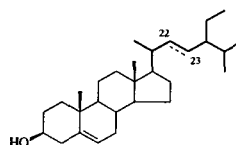
Palmitato 1: CH₃[CH₂]₁₄COOMeEstearato 2: CH₃[CH₂]₁₆COOMeOleato 3: CH₃[CH₂]₇CH=CH[CH₂]₇COOMeLinoleato 4: CH₃[CH₂]₃[CH₂CH=CH]₂[CH₂]₇COOMeLinolenato 5: CH₃[CH₂CH=CH]₃[CH₂]₇COOMe

Desse extrato foi também obtida uma fração sólida, constituída de mistura de β -sitosterol e estigmasterol, na proporção

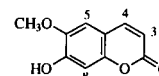
de 4:1. A caracterização desta fração foi feita com base na análise dos espectros no IV, EM, RMN de ¹H e ¹³C.

Do extrato etanólico foi obtida uma fração correspondente à mesma mistura de ésteres graxos identificados no extrato hexânico, verificando-se apenas variação na proporção de seus constituintes. Desse extrato foram também isolados e identificados as substâncias 7, 8, 9, 10, 11 e 12.

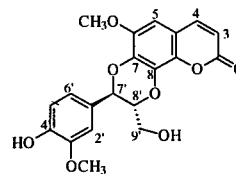
Ácidos:

Palmítico 7: CH₃[CH₂]₁₄COOHOléico 8: CH₃[CH₂]₇CH=CH[CH₂]₇COOH

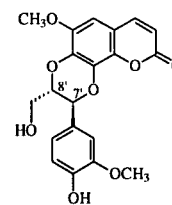
6 a: Δ^{22-23} - estigmasterol
b: 22,23 - diidro: β -sitosterol



9 escopoletina



10 cleomiscosina A



10a cleomiscosina B

As substâncias 7 e 8 foram obtidos na forma de uma mistura inseparável por cromatografia em coluna de sílica gel. O espectro no IV desta mistura apresentou uma absorção larga entre 3350-2550 cm⁻¹, típica de estiramento OH de grupo carboxílico. Este foi confirmado pela absorção em 1725 cm⁻¹, devido ao estiramento da carbonila¹⁰.

Por outro lado, a presença de duas absorções em 720-710 cm⁻¹, sugeriu que a fração era constituída de ácidos graxos de cadeia longa. A amostra foi então esterificada com BF₃/MeOH⁹. A análise dos derivados metílicos, por cromatografia em fase gasosa, revelou que a mistura era composta de 80% de ácido palmítico e 20% de ácido oléico.

A substância 9 apresentou absorções fortes no IV em 3300

[#] Parte da Tese de Mestrado apresentada pelo primeiro autor ao Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa, em dezembro de 1994.

(OH), 1700 (C = O), 1616, 1563 e 1510 cm^{-1} (C = C aromático). O espectro de RMN de ^1H apresentou dois dubletos em δ 7,58 e 6,26 ($J = 10$ Hz), característicos de ligação dupla Z dissustituída, conjugada com uma carbonila¹¹. O singlete em δ 3,94, integrando para três prótons, indicou a presença de um grupo OCH_3 na molécula. Um singlete devido ao grupo OH em δ 6,12 e os sinais observados em δ 6,91 (s) e δ 6,84 (s) foram atribuídos aos hidrogênios H-5 e H-8, respectivamente. Esses dados são compatíveis com os publicados na literatura para a escopoletina **9**¹².

A estrutura foi ainda confirmada pelos dados de RMN de ^{13}C , apresentados na parte experimental. Estes estão em concordância com os deslocamentos químicos calculados de acordo com Williams e Fleming (1987)¹⁰ e Abraham *et alii* (1988)¹¹.

O espectro no IV da substância **10** apresentou-se muito semelhante ao da escopoletina **9**, com absorções em 3450 (OH), 1700 (C = O), 1613, 1555 e 1519 cm^{-1} (C = C).

Os dados de RMN de ^{13}C revelaram a presença de 20 carbonos, caracterizados através de DEPT como dois CH_3 , um CH_2 , oito CH e nove carbonos quaternários, sendo que um desses (δ 160,1) foi atribuído à carbonila da cumarina.

O par de dubletos em δ 7,97 e 6,34 ($J = 9,5$ Hz) no espectro de RMN de ^1H confirmou a presença da ligação dupla Z dissustituída do núcleo cumarínico. A presença do núcleo guaiacol foi evidenciada pelos sinais em δ 6,82 (d, $J = 8,1$ Hz, H-5'), δ 6,88 (dd, $J = 8,1$ e 1,6 Hz, H-6'), δ 7,03 (d, $J = 1,6$ Hz, H-2'), δ 3,78 (s, OCH_3) e δ 9,20 (s, OH).

O único singlete em δ 6,92 (H-5) sugeriu que o núcleo cumarínico era trissustituído. A presença da metoxila em C-6 foi confirmada pelo NOE de 6,7% no sinal da mesma, quando o hidrogênio H-5 foi irradiado. A existência da unidade $\text{-CHCHCH}_2\text{OH}$ foi revelada pelos sinais em δ 4,99 (d, $J = 7,9$ Hz, H-7'), δ 4,32 (m, H-8'), 3,68 (m, H-9') e δ 5,08 (t, $J = 5,3$ Hz, 9'-OH). Vários experimentos de NOE (Fig.1) permitiram a determinação da configuração relativa *trans* para os substituintes em C-7' e C-8', bem como permitiu confirmar as atribuições feitas. Com os dados obtidos foi possível propor a estrutura da cumarinolignana cleomiscosina A¹³ ou seu regioisômero nas posições C-7', C-8', cleomiscosina B **10a**¹⁴, para a substância **10**. Em vista da similaridade apresentada nos dados de RMN de ^1H e de ^{13}C para a cleomiscosina A e B^{13,14}, a confirmação da estrutura da cumarina **10** só foi possível através da comparação dos pontos de fusão destas três substâncias. Cleomiscosina A apresenta PF = 247-249°C¹³, cleomiscosina B possui PF = 274°C¹⁴ e a substância **10** possui PF = 244-246°C. Com base nesses dados ficou evidente que a substância **10** tratava-se de cleomiscosina A.

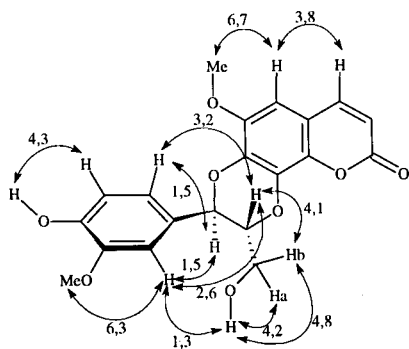
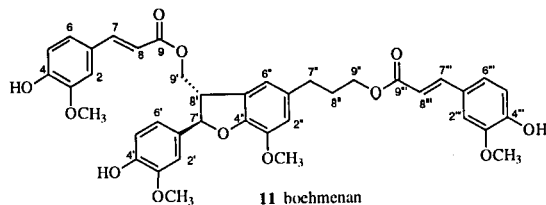


Figura 1. Dados dos experimentos de NOE (%) para a cleomiscosina A **10**.

A lignana boehmenan **11** foi isolada previamente de *Boehmeria tricuspidis* e sua estrutura foi determinada por meio de análises espectroscópicas e degradação química. A estereoquímica relativa dos carbonos C-7', C-8' não foi determinada, e as atribuições dos deslocamentos químicos dos átomos de hidrogênio publicados são incompletos¹⁵.



O espectro de massas por impacto eletrônico da substância **11** mostrou um pico $[\text{M}^+]$ em m/z 712,2520 o que corresponde ao peso molecular $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{O}_{12}$. Os fragmentos em m/z 518 (100%) e m/z 324 (20 %) correspondem à perda de uma e duas moléculas de ácido ferúlico, respectivamente.

Neste trabalho a elucidação estrutural da substância **11** foi realizada com base apenas em dados espectrométricos, especialmente RMN de ^{13}C e RMN de ^1H , incluindo as técnicas DEPT, COSY-HH, COSY-CH e NOE (Tabelas 1 e 2).

A presença de dois grupos ferulatos na molécula foi evidenciada pelos sinais em δ 7,58 (d, $J = 16,0$ Hz, H-7'''), 6,28 (d, $J = 16,0$ Hz, H-8'''), 7,48 (d, $J = 16,0$ Hz, H-7) e 6,22 (d, $J = 16,0$ Hz, H-8) devidos aos hidrogênios das ligações duplas *trans*. Observou-se dois dubletos, atribuídos a H-2 e H-2''', em δ 6,96 ($J = 2,1$ Hz) e 7,02 ($J = 2,1$ Hz), respectivamente. Os sinais de H-6 e H-6''' apresentaram-se como duplo-dubletos em δ 7,06 ($J_1 = 8,3$ e $J_2 = 2,1$ Hz) e 7,15 ($J_1 = 8,3$ e $J_2 = 2,1$ Hz), respectivamente. Já os dubletos em δ 6,91 ($J = 8,3$ Hz) e 6,92 ($J = 8,3$ Hz) foram atribuídos aos hidrogênios H-5 e H-5'''. O singlete em 3,91 integrando para 6 hidrogênios, foi atribuído às metoxilas ligadas nos carbonos 3 e 3'''.

A existência de outro anel guaiacol foi confirmada pelos sinais dos hidrogênios H-2', H-5', H-6' e OCH_3 , bem como pelos sinais dos carbonos nos respectivos espectros de RMN (Tabelas 1 e 2).

A presença do fragmento $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ na molécula foi proposta com base nos sinais em δ 4,22 (t, $J = 6,5$ Hz, H-9''), 2,69 (t, $J = 7,5$ Hz, H-7'') e 2,08 (tt, $J_1 = 7,5$ e $J_2 = 6,5$ Hz, H-8'').

Os singletos largos observados no espectro de RMN de ^1H em δ 6,68 e 6,70 foram atribuídos aos hidrogênios H-2'' e H-6'', respectivamente. A posição relativa de H-2'', *meta* em relação a H-6'', bem como a presença da metoxila no carbono C-3'' foram evidenciados pelo espectro COLOC, que apresentou uma correlação de H-2'' e H-6'' com o carbono C-1'', e de H-2'' e da metoxila com o carbono C-3''.

Os duplo-dubletos observados no espectro de RMN de ^1H em δ 4,41 ($J_1 = 11,2$ e $J_2 = 7,8$ Hz) e 4,57 ($J_1 = 11,2$ e $J_2 = 5,1$ Hz) foram atribuídos com auxílio do espectro HETCOR aos hidrogênios H-9'a e H-9'b ligados ao carbono C-9'. Os acoplamentos observados no espectro COSY-H,H entre esses dois hidrogênios (H-9'a e H-9'b) e o sinal em δ 3,88 (m, H-8') bem como entre este último e o sinal em δ 5,48 (d, $J = 7,7$ Hz, H-7'), revelaram a existência do fragmento $\text{-OCHCHCH}_2\text{O-}$ na molécula.

Finalmente, a determinação da configuração 7',8'-*trans* do anel benzodihidrofurano foi proposta com base no valor da constante de acoplamento $J_{7',8'} = 7,7$ Hz e confirmada pela inexistência de NOE entre H-7' e H-8' quando H-7' foi irradiado. Além disso, a disposição dos grupos ligados aos carbonos C-7' e C-8' foi confirmada pelo NOE de 1 % em H-6'' quando o hidrogênio H-9'b (d 4,41) foi irradiado, mostrando com isso a proximidade espacial entre eles.

As atribuições dos sinais observados no espectro de RMN de ^{13}C foram feitas com auxílio dos espectros de DEPT e HETCOR, e os resultados são apresentados na tabela 2.

Todos os dados acima citados levaram à conclusão que a substância **11** trata-se da lignana boehmenan.

O espectro no IV da substância **12** apresentou absorções em 3400 (OH), 1700 (C = O) e 1630, 1600 e 1520 cm^{-1} (C = C aromático).

O espectro de massas apresentou o pico $[\text{M}^+]$ em m/z 714.

Tabela 1. Dados obtidos de experiências bidimensionais (400 MHz) de correlação homonuclear de hidrogênio-hidrogênio ($^1\text{Hx}^1\text{H-COSY}$) e de NOE (%) para a substância 11^(a).

| | δ (m, J/Hz) | $^1\text{Hx}^1\text{H COSY}$ | NOE OBSERVADO | |
|--------------------|--------------------|------------------------------|---------------|------------------------------------|
| | | | Irradiado | NOE (%) |
| H | | | | |
| 2- | 6,96 (d,2,1) | H-6 | | |
| 5 | 6,92 (d,8,3) | H-6 | | |
| 6 | 7,02 (dd,8,3;2,1) | H-2; H-5 | | |
| 7 | 7,48 (d,16,0) | H-8 | | |
| 8 | 6,22 (d,16,0) | H-7 | | |
| 2 ^(c) | 6,93 (m) | | | |
| 5' | 6,89 (m) | | | |
| 6 ^(c) | 6,87 (m) | | | |
| 7' | 5,48 (d,7,7) | H-8' | H-7' | H-9'b(2); H-2'(4); H-6'(2) |
| 8' | 3,85 (m) | H-7'; H-9'a; H-9'b | | |
| 9' a | 4,57 (dd,11,1;7,8) | H-9'b; H-8' | H-9'a | H-9'b(19);H-7'(5);H-6''(1) |
| b | 4,41 (dd,11,1;5,1) | H-9'a; H-8' | H-9'b | H-9'a(13);H-8'(4);H-6''(1);H-7'(4) |
| 2'' | 6,68 (s, largo) | H-6'' | | |
| 6'' | 6,70 (s, largo) | H-2'' | | |
| 7'' | 2,69 (t,7,5) | H-8'' | | |
| 8'' | 2,02 (tt,7,5;6,5) | H-7''; H-9'' | | |
| 9'' | 4,22 (t, 6,5) | H-8'' | | |
| 2''' | 7,00 (d,2,1) | H-6''' | | |
| 5''' | 6,91 (d,8,3) | H-6''' | | |
| 6''' | 7,05 (dd,8,3;2,1) | H-2'''; H-5''' | | |
| 7''' | 7,58 (d,16,0) | H-8''' | | |
| 8''' | 6,28 (d,16,0) | H-7''' | | |
| OMe ^(b) | | | | |
| 3 | 3,91 (s) | | | |
| 3' | 3,88 (s) | | | |
| 3'' | 3,82 (s) | | | |
| 3''' | 3,91 (s) | | | |
| OH ^(b) | | | | |
| 4 | 5,98 (s,largo) | | | |
| 4' | 5,70 (s,largo) | | | |
| 4''' | 6,02 (s,largo) | | | |

^(a) Espectro obtido em CDCl_3 , com TMS como padrão interno.

^(b) As atribuições das metoxilas, bem como das hidroxilas, podem estar trocadas.

^(c) O sinal de H-6' aparece como um duplo-dublete no espectro de NOE e o sinal de H-2' aparece como um singlete largo.

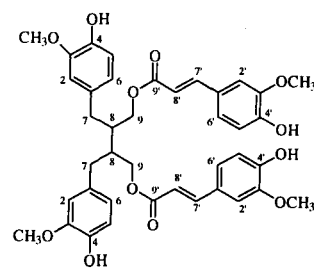
Tabela 2. Dados de RMN de ^{13}C (100,6 MHz) para a substância 11^(a).

| C | $\delta^{13}\text{C}$ | C | $\delta^{13}\text{C}$ | C | $\delta^{13}\text{C}$ | C | $\delta^{13}\text{C}$ | C | $\delta^{13}\text{C}$ |
|---|-----------------------|----|-----------------------|-----|-----------------------|------|-----------------------|------------|-----------------------|
| 1 | 126,58 | 1' | 134,81 | 1'' | 132,43 | 1''' | 126,78 | OMe (3) | 55,81 |
| 2 | 109,27 (ou 109,34) | 2' | 108,73 | 2'' | 112,40 | 2''' | 109,34 (ou 109,27) | OMe (3') | 55,81 |
| 3 | 146,68 | 3' | 146,52 | 3'' | 144,01 | 3''' | 146,68 | OMe (3'') | 55,88 |
| 4 | 145,58 | 4' | 148,04 | 4'' | 146,16 | 4''' | 147,87 | OMe (3''') | 55,81 |
| 5 | 114,61 (ou 114,59) | 5' | 114,01 | 5'' | 127,30 | 5''' | 114,59 (ou 114,61) | | |
| 6 | 122,92 (ou 122,87) | 6' | 119,57 | 6'' | 116,03 | 6''' | 122,87 (ou 122,92) | | |
| 7 | 145,37 | 7' | 88,77 | 7'' | 32,01 | 7''' | 144,74 | | |
| 8 | 114,64 | 8' | 50,55 | 8'' | 30,56 | 8''' | 115,24 | | |
| 9 | 165,84 | 9' | 65,26 | 9'' | 63,58 | 9''' | 167,18 | | |

^(a) As atribuições foram feitas por HETCOR e DEPT.

O espectro de RMN de ^1H desta substância apresentou-se extremamente simples, com 16 absorções distintas, sem qualquer superposição entre elas. Esse espectro evidenciou a presença de um grupo ferulato por meio dos sinais em δ 7,52 (d, $J = 15,9$ Hz, H-7') e δ 6,47 (d, $J = 15,9$ Hz, H-8') correspondentes aos prótons *trans*-olefínicos, e dos sinais em δ 9,40 (s, 4'-OH), $\delta = 3,80$ (s, 3'-OMe), δ 7,29 (d, $J = 1,6$ Hz, H-2'), δ 7,09 (dd, $J_1 = 8,2$ e $J_2 = 1,6$ Hz, H-6') e δ 6,67 (d, $J = 8,2$ Hz, H-5'), que caracterizam o anel guaiacol.

Um segundo anel guaiacol foi evidenciado pelos sinais em δ 9,40 (s, 4-OH), δ 3,67 (s, 4-OMe), δ 6,67 (s, H-2), δ



12 diferulato de secoisolaricresinoila

6,65 (d, $J = 7,9$ Hz, H-5) e δ 6,53 (dd, $J_1 = 7,9$ e $J_2 = 1,4$ Hz, H-6). Nesse espectro foi possível observar os sinais atribuídos a uma unidade $-\text{CH}_2\text{CHCH}_2-$ em δ 2,19 (m, H-8), δ 2,56 (dd, $J_1 = 13,8$ e $J_2 = 8,2$ Hz, H-7b), δ 2,76 (dd, $J_1 = 13,8$ e $J_2 = 6,1$ Hz, H-7a), δ 4,07 (dd, $J_1 = 11,4$ e $J_2 = 4,9$ Hz, H-9b) e δ 4,26 (dd, $J_1 = 11,4$ e $J_2 = 6,5$ Hz, H-9a). Esses dados, associados àqueles obtidos do espectro de massas, levaram à proposição da estrutura da lignana diferulato de secoisolariciresionila ($\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{O}_{12}$) para a substância **12**, previamente isolada de *Alnus japonica*^{16,17}, *Machilus thunbergii*¹⁸ e *Corylus sieboldiana*¹⁹. Entretanto, pela literatura consultada, é a primeira vez que sua presença nesta família é relatada.

PARTE EXPERIMENTAL

Procedimentos Experimentais Gerais: Os pontos de fusão foram determinados em aparelho Kofler R Winkel Sottingen, modelo 17717 e foram corrigidos. Os espectros no infravermelho foram registrados em um espectrômetro Shimadzu IR408. Os espectros de RMN de ^1H (400 MHz) e de ^{13}C (100,6 MHz) foram obtidos em um espectrômetro Bruker WH 400, utilizando-se CDCl_3 ou DMSO como solventes e TMS como referência interna. Para a obtenção de espectro no ultravioleta foi utilizado o aparelho Beckman DU-65. Os espectros de massas foram obtidos em um espectrômetro V.G. Analytical ZAB-IF, operando a 70 eV.

Para as separações cromatográficas em coluna utilizou-se sílica gel 60 (70-230 mesh-ASTM, Merck). Para análises por cromatografia em camada delgada utilizou-se placas de sílica gel Camlab-Polygram SILK/UV₂₅₄, com 0,25 mm de espessura e indicador de fluorescência UV₂₅₄.

Os cromatogramas em fase gasosa foram obtidos em cromatógrafo a gás Shimadzu GC 14-A, com detector por ionização em chama, coluna Carbowax 20 M (25 m x 0,20 mm), nas seguintes condições: fluxo de gás de arraste (H_2) de 30 mL/min.; temperaturas do injetor e do detector iguais a 200 °C; temperatura inicial da coluna igual a 150 °C e temperatura final de 200 °C; taxa de aumento de temperatura da coluna igual a 5 °C/min.

Material vegetal: Pedacos de tronco de *Ochroma lagopus* Swartz foram coletados no Setor de Dendrologia no Campus da Universidade Federal de Viçosa-UFV em janeiro de 1993. A planta foi identificada pelo professor Antônio Lelis Pinheiro do Departamento de Engenharia Florestal-UFV.

Extração e Isolamento dos Constituintes Químicos: As cascas foram removidas dos troncos de *Ochroma lagopus*, a madeira foi seca à temperatura ambiente e, então, pulverizada. O pó obtido (3,85 kg) foi submetido à extrações sucessivas em aparelho tipo Soxhlet, com hexano e etanol. Após destilação dos solventes à pressão reduzida obteve-se 11,34 g de um material oleoso, correspondente ao extrato hexânico e 39,00 g de um resíduo sólido correspondente ao extrato etanólico.

O extrato hexânico foi submetido a sucessivas separações cromatográficas em coluna de sílica gel utilizando-se misturas de hexano e éter dietílico. Essas separações resultaram na obtenção de uma fração oleosa (0,80 g) e uma fração sólida (**6a** + **6b**, 0,86 g). A fração oleosa foi submetida a um processo de transesterificação com MeOH/MeONa de acordo com o procedimento descrito por Christie (1987)⁹.

Os ésteres metílicos obtidos foram submetidos à análise por cromatografia em fase gasosa, nas condições experimentais previamente descritas, sendo identificados por comparação com padrões. Assim, identificou-se: palmitato de metila **1** (Tr = 12,35 min, 19%), estearato de metila **2** (Tr = 18,30 min, 4%), oleato de metila **3** (Tr = 19,02 min, 33%), linoleato de metila **4** (Tr = 21,48 min, 42%) e linolenato de metila **5** (Tr = 24,82 min, 2%). A fração sólida (**6a** + **6b**) foi recristalizada em etanol.

O extrato etanólico (39 g) foi submetido a fracionamento

cromatográfico em coluna de sílica gel, utilizando-se misturas de AcOEt: CH_2Cl_2 e EtOH: CHCl_3 como eluentes. Esse fracionamento resultou no isolamento das substâncias **7** + **8** (0,5 g), **9** (0,005 g), **10** (0,01 g) **11** (0,05 g) e **12** (0,005 g).

A fração contendo as substâncias **7** e **8** foi esterificada com $\text{BF}_3 \cdot \text{MeOH}$ de acordo com procedimento descrito por Christie (1987)⁹. Os ésteres metílicos obtidos foram submetidos à análise por cromatografia em fase gasosa, conforme descrito anteriormente, e identificados como palmitato de metila (80%) e oleato de metila (20%).

Mistura de β -sitosterol **6a** e estigmasterol **6b**

PF 129-131 °C (MeOH).

Os dados obtidos dos espectros no IV, RMN de ^1H e ^{13}C e massas revelaram-se idênticos aos valores registrados na literatura^{20,21}.

Escopoletina **9**

PF 199-202 °C (lit.¹² 198-199 °C). IV (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3300, 1700, 1616, 1563, 1510, 1295 e 1150. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ : 7,58 (d, $J = 10$ Hz, H-4); 6,84 (s, H-8); 6,26 (d, $J = 10$ Hz, H-3); 6,12 (s, 7-OH); 3,94 (s, 6-OCH₃). RMN de ^{13}C (100,6 MHz, CDCl_3) δ : 161,3 (C-2), 149,6 (C-9), 144,3 (C-7), 143,9 (C-6), 143,2 (C-4), 113,3 (C-3), 111,4 (C-10), 107,4 (C-5), 103,1 (C-8), 56,3 (OCH₃).

Cleomiscosina A **10**

PF 244-246 °C (lit.¹³ 247-249 °C). IV (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3450, 1700, 1613, 1555, 1519, 1125. RMN de ^1H (400 MHz, DMSO) δ : 9,20 (s, 4'-OH), 7,97 (d, $J = 9,5$ Hz, H-4), 7,03 (d, $J = 1,6$ Hz, H-2'), 6,92 (s, H-5), 6,88 (dd, $J_1 = 8,1$, $J_2 = 1,6$ Hz, H-6'), 6,82 (d, $J = 8,1$ Hz, H-5'), 6,34 (d, $J = 9,5$ Hz, H-3), 5,08 (t, $J = 5,3$ Hz, 9'-OH), 4,99 (d, $J = 7,9$ Hz, H-7'), 4,32 (m, H-8'), 3,78 e 3,782 (2s, 3'-OCH₃ e 6-OCH₃), 3,68 (m, H-9'a), 3,38 (m, H-9'b). RMN de ^{13}C (100,6 MHz, DMSO) δ : 160,1 (C-2), 147,7 (C-3'), 147,3 (C-4'), 145,4 (C-6), 144,9 (C-4), 138,1 (C-9), 137,2 (C-7), 131,8 (C-8), 126,8 (C-1'), 120,4 (C-6'), 115,5 (C-5'), 113,3 (C-3), 112,1 (C-2'), 111,3 (C-10), 100,9 (C-5), 77,9 (C-8'), 76,3 (C-7'), 59,9 (C-9'), 55,9 (OCH₃), 55,8 (OCH₃).

Boehmenan **11**

Sólido branco amorfo. PF 68-71 °C. UV (MeOH, 1%) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 234 (4,55), 289 (4,38) e 325 (4,51). IV (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3400, 3063, 3000, 2925, 2840, 1705, 1631, 1600, 1518, 1270, 1162, 1125 e 960. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) (Ver Tabela 1). RMN de ^{13}C (100,6 MHz, CDCl_3) (Ver Tabela 2). EMIE m/z (%): 712,2519 [$\text{M}]^+$ ($\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{O}_{12}$ requer 712,2520, 8%), 535 (3), 518 (100), 342 (15), 324 (21), 307 (7), 194 (45), 177 (87), 145 (18), 117 (7), 89 (7), 51 (43).

Diferulato de secoisolariciresinoila **12**

PF 182-184 °C (lit.¹⁷ 204-205 °C). IV (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3400, 3060, 3020, 2950, 2840, 1700, 1630, 1600, 1520, 1470, 1430, 1280, 1250, 1025 e 820. RMN ^1H (400 MHz, DMSO) δ : 9,40 (s, 2-OH), 7,52 (d, $J = 15,9$ Hz, 2xH-7'), 7,29 (d, $J = 1,6$ Hz, 2xH-2'), 7,09 (dd, $J_1 = 8,2$ e $J_2 = 1,6$ Hz, 2xH-6'), 6,77 (d, $J = 8,2$ Hz, 2xH-5'), 6,67 (s, 2xH-2), 6,65 (d, $J = 7,9$ Hz, 2xH-5), 6,53 (dd, $J_1 = 7,9$ e $J_2 = 1,4$ Hz, 2xH-6) 6,47 (d, $J = 15,9$ Hz, 2xH-8'), 4,26 (dd, $J_1 = 11,4$ e $J_2 = 6,5$ Hz, 2xH-9a), 4,07 (dd, $J_1 = 11,4$ e $J_2 = 4,9$ Hz, 2xH-9b), 3,80 (s, 2xC-3'-OCH₃), 3,67 (s, 2xC-3-OCH₃), 2,76 (dd, $J_1 = 13,8$ e $J_2 = 6,1$ Hz, 2xH-7a) 2,56 (dd, $J_1 = 13,8$ e $J_2 = 8,2$ Hz, 2xH-7b), 2,19 (m, 2xH-8). EMIE m/z (%): 714 [$\text{M}]^+$ (3,3), 538 (2,7), 435 (6,3), 316 (16), 194 (24), 189 (30), 177 (64), 147 (47), 137 (100), 109 (23).

AGRADECIMENTOS

Os autores expressam seus agradecimentos ao Professor Antônio Lelis Pinheiro, do Departamento de Engenharia Florestal-DEF da Universidade Federal de Viçosa-UFV pela classificação do material vegetal, ao Professor Eduardo Euclides Borges -DEF/UFV por ter permitido a utilização de seu laboratório de Cromatografia em Fase Gasosa, ao CNPq e CAPES pela concessão de auxílio financeiro e de bolsas de Pós-graduação e de Pesquisa.

REFERÊNCIAS

1. Joly, A. B.; *Botânica: Uma Introdução à Taxonomia Vegetal*, 10^a ed., Companhia Editora Nacional, São Paulo 1991.
2. Rizk, A. M.; Al-Nowaihi, A. S.; *The Phytochemistry of the Horticultural Plants of Qatar*, Alden Press, Oxford 1989.
3. Gibbs, R. D.; *Chemotaxonomy of Flowering Plants*, 4v. McGill Queens, University Press, Montreal 1974.
4. Greenhouse, S.; *J. Forestry*. **1935**, 33, 870.
5. Baker, C. A.; van der Brink, R. V. B.; *Flora de Java*, 3v., Wolters, Wetherlands 1968.
6. Schery, R. W.; *Plantas Útiles al Hombre*, 1^a ed., Salvat Editores, Madrid, 1956.
7. Huek, K.; *As Florestas da América do Sul*, Trad. H. Reichardt, Editora Polígono, São Paulo, 1972.
8. Perez-Arbelaez, E. P.; *Plantas Útiles de Colômbia*, 3rd. ed., Camacho Roldan, Bogotá, 1956.
9. Christie, W. W.; *Lipid Analysis*, 2nd. Ed. Pergamon Press, Oxford 1987.
10. Williams, D. H.; Fleming, I.; *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, 4. ed., McGraw-Hill, London 1987.
11. Abraham, R. J.; Fischer, J.; Loftus, P.; *Introduction to NMR Spectroscopy*, 2. ed., John Wiley & Sons, New York 1988.
12. Arisawa, M.; Kinghorn, A. D.; Geoffrey, A. C.; Farnsworth, N. R.; *J. Nat. Prod.***1983**, 46, 222.
13. Ray, A. B.; Chattopadhyay, S. K.; *Tetrahedron Lett.***1980**, 21, 4477.
14. Ray, A. B.; Chattopadhyay, S. K.; Kumar, S.; *Tetrahedron Lett.* **1985**, 41, 209.
15. Takemoto, T.; Miyase, T.; Kusano, G.; *Phytochemistry* **1975**, 14, 1890.
16. Nomura, M.; Tokoroyama, T.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1975**, 316.
17. Nomura, M.; Tokoroyama, T.; Kubota, T.; *Phytochemistry* **1981**, 20, 1097.
18. Karimome, H.; Mimaki, Y.; Sashida, Y.; *Phytochemistry* **1991**, 30, 315.
19. Watanabe, N.; Sasaya, T.; Ozawa, S.; *Mokuzai Gakkaishi* **1992**, 38, 796.
20. Goulart, M. O. F.; Sant'ana, A. E. G.; Lima, R. A.; Cavalcante, S. H.; Carvalho, M. G.; Braz-Filho, R.; *Quím. Nova* **1993**, 16, 95.
21. Breitmaier, E.; *Structure Elucidation by NMR in Organic Chemistry*; Chapman & Hall, New York, 1993.