

FLAVONÓIDES GLICOSILADOS DAS FOLHAS E FLORES DE *BAUHINIA FORFICATA* (LEGUMINOSAE)

Moacir Geraldo Pizzolatti\*, Anildo Cunha Jr., Bruno Szpoganicz e Eliandra de Sousa

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, CP 476, 88040-900 Florianópolis - SC

Raimundo Braz-Filho e Jan Schripsema

Setor de Química de Produtos Naturais, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Av. Alberto Lamego, 2000, 28015-620 Campos - RJ

Recebido em 5/4/02; aceito em 6/2/03

FLAVONOIDS GLYCOSIDES FROM LEAVES AND FLOWERS OF *Bauhinia forficata* (LEGUMINOSAE). From the leaves of *Bauhinia forficata* kaempferol and four flavonoid glycosides, 3,7-di-*O*- $\alpha$ -L-rhamnopyranosylkaempferol, 3,7-di-*O*- $\alpha$ -L-rhamnopyranosylquercetin, 3-*O*-[ $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-7-*O*- $\alpha$ -L-rhamnopyranosylkaempferol and 3-*O*-[ $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-7-*O*- $\alpha$ -L-rhamnopyranosylquercetin were obtained. From the flowers only the flavonoid 7-*O*- $\alpha$ -L-rhamnopyranosylkaempferol was isolated. The structures were established by chemical and spectroscopic methods.

Keywords: *Bauhinia forficata*; Leguminosae; flavonoid glycosides.

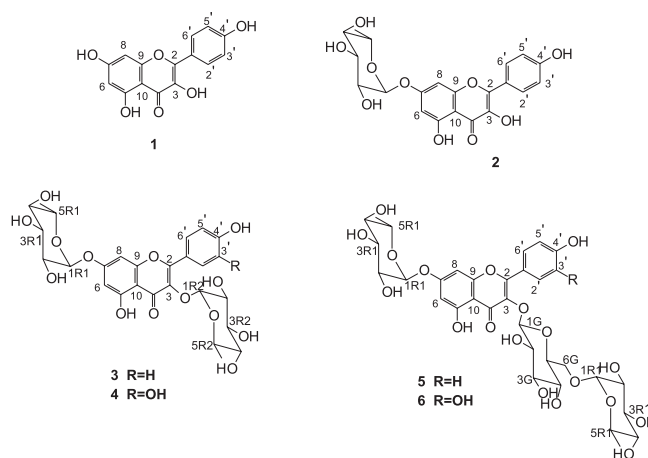
## INTRODUÇÃO

*Bauhinia forficata* Link (Leguminosae), uma das cerca de 300 espécies do gênero *Bauhinia*, apresenta-se como uma árvore de porte médio, encontrada do Rio de Janeiro ao Rio Grande do Sul, possuindo folhas uncinadas com formato semelhante a uma pata de vaca, flores brancas e frutos do tipo vagem linear<sup>1</sup>. Algumas espécies do gênero *Bauhinia* são utilizadas na medicina folclórica da África, Ásia e América para o tratamento de várias doenças<sup>2</sup>. A infusão das folhas de *Bauhinia forficata* é utilizada na medicina popular brasileira como agente diurético, hipoglicemiante, tônico, depurativo, no combate à elefantíase e na redução da glicosúria<sup>1</sup>. Apesar da atividade hipoglicemiante desta espécie ter sido destacada há muito tempo<sup>3-5</sup>, poucos estudos foram realizados seja com respeito às suas atividades ou fitoquímica. O gênero *Bauhinia* é caracterizado pelo acúmulo de flavonóides livres e glicosilados<sup>6-10</sup> sendo que de *B. forficata* são relatados na literatura a presença de  $\beta$ -sitosterol and kanferol-3,7-diramnosídeo<sup>6</sup>.

O presente trabalho registra os resultados do estudo fitoquímico das folhas e flores de *B. forficata*, descrevendo o isolamento e a identificação de kanferol (1) e de cinco flavonóides glicosilados (2-6) contendo os flavonóis kanferol e quercetina como agliconas. As estruturas dos compostos foram estabelecidas por métodos químicos e espectroscópicos, principalmente técnicas uni- (1D) e bidimensionais (2D) de RMN de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O fracionamento cromatográfico em sílica gel dos extratos em AcOEt e *n*-BuOH das folhas de *B. forficata* levou ao isolamento do  $\beta$ -sitosterol, kanferol (1), 3,7-di-*O*- $\alpha$ -L-ranopiranosilkanferol (3), 3,7-di-*O*- $\alpha$ -L-ranopiranosilquercetina (4), 3-*O*-[ $\beta$ -D-glucopiranosil-(1 $\rightarrow$ 6)- $\alpha$ -L-ranopiranosil]-7-*O*- $\alpha$ -L-ranopiranosilkanferol (5) e 3-*O*-[ $\beta$ -D-glucopiranosil-(1 $\rightarrow$ 6)- $\alpha$ -L-ranopiranosil]-7-*O*- $\alpha$ -L-ranopiranosilquercetina (6). O glicosídeo 7-*O*- $\alpha$ -L-



ramnopiranosilkanferol (2) foi obtido a partir do fracionamento cromatográfico do extrato em *n*-BuOH das flores.

Os espectros de massas das substâncias glicosiladas 2-6 não revelaram a presença de fragmentos correspondentes aos íons moleculares, notando-se em todos estreita semelhança com o do kanferol ( $[M]^+$  286, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>). Nos EM de 2-6 o pico base de *m/z* 286 representa a unidade aglicona com fórmula molecular C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>. Nos espectros de IV observaram-se absorções de sistemas aromáticos ( $\nu_{\max}$  1600, 1500 cm<sup>-1</sup>), de função carbonila envolvida em ponte de hidrogênio intramolecular ( $\nu_{\max}$  1650 cm<sup>-1</sup>) e intensas e largas absorções para grupos hidroxílicos ( $\nu_{\max}$  3400 cm<sup>-1</sup>) sugerindo a presença de açúcares. A natureza glicosídica destas substâncias foi indicada pelo número de sinais oximetilênicos e oximetínicos observados nos espectros de RMN de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C, e confirmada pelos espectros 2D de correlação homonuclear (COSY) e heteronuclear (<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-HMQC e <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-HMQC), permitindo caracterizar as estruturas destes glicosídeos como 2-6.

A unidade aglicônica dos glicosídeos 2, 3 e 5 foi caracterizada como 3,4',5,7-tetraidroxiflavona (kanferol) através da análise dos espectros de RMN <sup>1</sup>H, reconhecendo-se os sinais de sistemas AB, correspondente a dois átomos de hidrogênio que mantêm entre si

\*e-mail: mgpizzo@qmc.ufsc.br

relação *meta* e atribuídos aos hidrogênios H-6/H-8 [ $\delta_H$  6,49/6,77; d;  $J = 2,2$  Hz (2); 6,41/6,81; d;  $J = 1,8$  Hz, (3); 6,44/6,79; sl, (5)] e AA'BB' típico de anel B de flavonóides *p*-dissubstituído [ $\delta_H$  7,78 e 6,91; d;  $J = 8,8$  Hz (2); 8,07 e 6,92; d;  $J=8,8$  Hz (3); 8,08 e 6,86; d;  $J = 8,8$ (5)]. A análise por CCF dos produtos da hidrólise ácida com solução alcóolica a 10% de HCl dos glicosídeos 2 e 3 revelou a presença de kanferol e ramnose e a hidrólise de 5 resultou em kanferol, ramnose e glicose.

A fórmula molecular  $C_{21}H_{20}O_{10}$  do glicosídeo 2 foi deduzida pela comparação dos espectros de RMN  $^{13}C$  { $^1H$ } (1D) e 2D HMQC, permitindo reconhecer os sinais correspondentes aos átomos de carbono não hidrogenados (nove carbonos  $sp^2$ ), metínicos (quatro sinais representando seis carbonos  $sp^2$  e cinco  $sp^3$  oxigenados, entre eles um anomérico em  $\delta_C$  98,94 correlacionado com o sinal em  $\delta_H$  5,54, singlete largo, no espectro HMQC) e metílico (grupo metila da ramnose em  $\delta_C$  17,94 correlacionado com o sinal em  $\delta_H$  1,12, duplete com  $J = 6,2$  Hz, no HMQC). A presença de uma unidade ramnopiranosose foi confirmada pela análise dos demais sinais dos espectros de RMN $^1H$  e RMN $^{13}C$

(Tabela 1). A localização desta unidade estrutural no átomo de oxigênio ligado ao carbono C-7 da aglicona baseou-se nos seguintes dados espectrais: a) o deslocamento químico do hidrogênio anomérico em  $\delta_H$  5,54 (d,  $J = 1,8$  Hz, hidrogênio H-1 da unidade ramnopiranosose em posição equatorial) revelou-se compatível com a localização do açúcar na posição 7-OH, que foi confirmada pela interação heteronuclear deste hidrogênio ( $^3J_{CH}$ ) com o C-7 ( $\delta_C$  161,42) revelada pelo espectro 2D HMBC (Tabela 2); b) o sinal em  $\delta_H$  12,45 no espectro de RMN $^1H$  indicou a presença de HO-5, posição de absorção típica de hidroxila quelatogênica em anel de seis membros; c) o sinal de hidroxila em  $\delta_H$  10,10 foi atribuído ao grupo hidroxila 4'-OH pelo acoplamento heteronuclear a longa distância ( $^3J_{CH}$ ) com os carbonos CH-3' e CH-5' ( $\delta_C$  115,48) observado no espectro HMBC (Tabela 2), onde também se observa correlação entre o hidrogênio 9,44 ppm (HO-3) e o carbono C-2 ( $\delta_C$  147,50). Assim, a atribuição dos deslocamentos químicos dos átomos de carbono (Tabela 1) e hidrogênio, baseada nas análises detalhadas dos espectros 1D e 2D de RMN, e a comparação com os dados da literatura<sup>12</sup> permitiram definir a estrutura deste glicosídeo como

**Tabela 1.** Dados de RMN  $^1H$  e  $^{13}C$  do kanferol (1) e dos glicosídeos 2, 3 e 5, registrado em DMSO- $d_6$  usando aparelho que opera a 600 MHz para hidrogênio e 150 MHz para carbono-13. Deslocamentos químicos em  $\delta$  ( $\delta_H$  e  $\delta_C$ ) e constantes de acoplamento (J, entre parênteses) em Hz\*

	1		2		3		5	
	$\delta_C$	$\delta_H$	$\delta_C$	$\delta_H$	$\delta_C$	$\delta_H$	$\delta_C$	$\delta_H$
C								
2	147,05	-	147,50	-	157,77	-	157,04	
3	136,68	-	136,05	-	134,55	-	133,53	
4	176,62	-	176,09	-	177,92	-	177,61	
5	162,31	-	160,39	-	160,93	-	160,8	
6	99,19	6,27 (d, 1,9)	98,84	6,41 (d, 2,2)	99,44	6,44 (d, 2,2)	99,32	6,44 (d, 2,2)
7	165,08	-	161,42	-	161,70	-	161,61	-
8	94,54	6,52 (d, 1,9)	94,36	6,81 (d, 2,2)	994,59	6,77 (d, 2,2)	94,62	6,78 (d, 2,2)
9	157,83	-	155,75	-	156,09	-	155,99	-
10	104,16	-	104,70	-	105,79	-	105,57	-
1'	123,36	-	121,55	-	120,36	-	120,67	-
2',6'	130,49	8,12 (d, 8,8)	129,68	8,07 (d, 8,8)	130,68	7,88 (d, 8,8)	131,03	8,08 (d, 8,8)
3',5'	116,35	6,99 (d, 8,8)	115,48	6,92 (d, 8,8)	115,42	6,91 (d, 8,8)	115,08	6,86 (d, 8,8)
4'	160,02	-	159,39	-	160,14	-	160,11	-
1R1	-	-	98,39	5,53 (d, 1,8)	98,50	5,54 (d, 1,8)	98,43	5,54 (d, 1,6)
2R1	-	-	69,87	3,85 (sl)	70,26	3,83 (sl)	69,79	3,84 dd (1,6; 3,3)
3R1	-	-	70,26	3,64 (dl, 9,0)	69,80	3,63 dd, (3,1; 9,2)	70,25	3,63
4R1	-	-	71,61	3,30	71,61	3,29 (t, 9,2)	71,59	3,30
5R1	-	-	70,09	3,45 dq (9,3; 6,0)	70,06	3,44 (m)	68,21	3,35
6R1	-	-	17,95	1,12 (d, 6,0)	17,94	1,12 (d, 6,2)	17,85	1,12 (d, 6,1)
1R2	-	-	-	-	101,91	5,29 (sl)	99,99	4,39 (d, 1,5)
2R2	-	-	-	-	70,35	3,97 (sl)	70,58	3,29
3R2	-	-	-	-	70,64	3,48 (m)	70,04	3,40
4R2	-	-	-	-	72,39	3,13 (m)	71,90	3,08 (dl, 9,3)
5R2	-	-	-	-	70,06	3,44 (m)	67,98	3,62
6R2	-	-	-	-	17,45	0,79 (d, 6,2)	17,85	1,05 (d, 6,1)
1G	-	-	-	-	-	-	101,85	5,34 (d, 7,7)
2G	-	-	-	-	-	-	71,07	3,38
3G	-	-	-	-	-	-	73,62	3,56
4G	-	-	-	-	-	-	70,37	3,58
5G	-	-	-	-	-	-	72,96	3,39
6G	-	-	-	-	-	-	65,24	3,60 3,26 (dd, )
HO	-	-	-	-	-	-	-	-
5	-	12,18 (sl)	-	12,44 (s)	-	12,69 (s)	-	12,44 (s)
3	-	-	-	9,50 (sl)	-	-	-	-
4'	-	-	-	10,11 (sl)	-	10,22 (sl)	-	-

\*Os sinais dos átomos de carbono quaternários, metínicos e metílicos foram reconhecidos pela análise comparativa dos espectros DEPT135. Os espectros 2D de correlação heteronuclear  $^1H$ - $^{13}C$ - HMQC e  $^1H$ - $^{13}C$ - HMBC foram também usados na atribuição dos deslocamentos químicos. Os deslocamentos químicos de átomos de hidrogênio sem indicação de multiplicidade indicam sinais envolvidos em superposição e os valores descritos representam aproximações deduzidas pelos espectros 2D HMQC e HMBC.

**Tabela 2.** Dados de interação heteronuclear spin-spin a longa distância ( $^2J_{CH}$  e  $^3J_{CH}$ ) de átomos de carbono e hidrogênio obtidos dos espectros HMBC de **2** e **5**\*

C	<b>2</b>			<b>5</b>		
	$\delta_C$	$^2J_{CH}$	$^3J_{CH}$	$\delta_C$	$^2J_{CH}$	$^3J_{CH}$
2	147,50	-	HO-3; 2H-2',6'	157,05	-	2H-2',6'
3				133,55	-	H-1G
5	160,39	HO-5; H-6	-	160,84	H-6	
6	98,84	-	HO-5; H-8	99,32	-	H-8
7	161,42	H-6; H-8	1-HR1	161,61	H-6; H-8	H-1R1
8	94,36	-	H-6	94,62	-	H-6
9	155,75	H-8	-	155,99	H-8	-
10	104,70	-	HO-5; H-6; H-8	105,57	-	H-6; H-8
1'	121,55		2H-3'',5'	120,67		2H-3',5'
3',5'	115,48		HO-4'	115,08		
4'	159,39	HO-4'; 2H-3',5'	2H-2',6'	160,11	2H-3',5'	2H-2',6'
1R1	98,39					
2R1	69,87	H-1R1; H-3R1	H-4R1	69,79	H-1R1	
3R1	70,26	H-2R1	H-1R1	70,25	H-2R1; H-4R1	H-1R1
4R1	71,61	H-5R1	3H-6R1	71,59	H-3R1	3H-6R1
5R1	70,09	H-4R1; 3H-6R1	H-1R1	68,21	3H-6R1	H-3R1
1R2	-	-	-	99,99		
2R2	-	-	-	70,58	H-2R2	
3R2	-	-	-	70,04		
4R2	-	-	-	71,90		3H-6R2
5R2	-	-	-	67,98	3H-6R2	H-1R2
6R2	-	-	-	17,85		H-4R2
1G	-	-	-	101,85		H-3G
2G	-	-	-	71,07		
3G	-	-	-	73,62		H-5G
4G	-	-	-	70,37		
5G	-	-	-	72,95		H-3G
6G	-	-	-	65,24		H-1G; H-4G

\* Os sinais dos átomos de carbono quaternários, metínicos e metílico foram reconhecidos pela análise comparativa dos espectros DEPT135. Os espectros 2D de correlação heteronuclear HMQC foram também usados na atribuição dos deslocamentos químicos. Os deslocamentos químicos dos átomos de hidrogênio ( $d_H$ ) encontram-se descritos na Tabela 1.

7-*O*- $\alpha$ -L-ramnopiranosilkanferol (**2**), anteriormente isolado de *Platanus acerifolia*<sup>11</sup>.

Após a caracterização e a atribuição dos deslocamentos químicos dos átomos de hidrogênio ( $\delta_H$ ) e carbono ( $\delta_C$ ) de **3** (Tabela 1), anteriormente isolado nesta espécie<sup>6</sup>, verificou-se a existência de sinais adicionais nos espectros de RMN<sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, que permitiram postular a presença de 3,7-di-*O*- $\alpha$ -L-ramnopiranosilquercetina (**4**), presente em menor percentagem. Os deslocamentos químicos dos sinais de átomos de hidrogênio em  $\delta_H$  6,43 (d,  $J = 2,1$  Hz, H-6), 6,77 (d,  $J = 2,1$  Hz, H-8), 6,74 (d,  $J = 1,7$  Hz, H-2'), 6,87 (d,  $J = 8,3$  Hz, H-5') e 7,28, (dd,  $J = 8,3$  e 1,7 Hz, H-6') e de carbono em  $\delta_C$  120,58 (C-1'), 115,72 (CH-2'), 145,23 (C-3'), 148,61 (C-4'), 114,91 (CH-5') e 121,21 (CH-6') observados nos espectros de RMN<sup>1</sup>H e RMN<sup>13</sup>C, respectivamente, permitiram deduzir a estrutura **4**. A análise por CCF também revelou a presença de um componente minoritário com Rf menor que o Rf de **3**, justificando-se a maior polaridade de **4** pela presença de uma hidroxila no átomo de carbono C-3'.

O composto **5** foi caracterizado como um kanferol triglicosilado. As três unidades glicosídicas foram identificadas como duas ramoses e uma glicose com base nos dados espectrais de RMN<sup>1</sup>H e RMN<sup>13</sup>C. A presença de uma unidade  $\alpha$ -L ramnopiranosídica ligada ao oxigênio do carbono C-7 foi deduzida pelos sinais em  $\delta_H$  5,54 (singleto largo, H-1R1, hidrogênio H-1 da ramnose em posição equatorial) e  $\delta_C$  161,61 atribuído ao C-7, como observado em **2** e **3**. A confirmação veio do espectro HMBC (Tabela 2) através do acoplamento heteronuclear ( $^3J_{CH}$ ) entre o hidrogênio anomérico H-1R1 ( $\delta_H$  5,54) e o carbono C-7 ( $\delta_C$  161,61). A caracterização e a

localização da unidade diglicosídica  $\alpha$ -L-ramnopiranosil-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glicopiranosil no átomo de oxigênio do carbono C-3 está fundamentada nas seguintes observações: a) o deslocamento químico do átomo de carbono C-2 ( $\delta_C$  157,05) revelado pelo espectro de RMN<sup>13</sup>C sugeriu a presença de glicosídeo em C-3, como observado em **3** (Tabela 1); b) a correlação a longa distância entre o hidrogênio anomérico H-1G ( $\delta_H$  5,34, d,  $J = 7,7$  Hz, hidrogênio da glicose em posição axial) e o carbono C-3 ( $\delta_C$  133,53,  $^3J_{CH}$ ), observada no espectro HMBC (Tabela 2), permitiu definir a ligação 3-*O*- $\beta$ -D-glicopiranosila; c) o deslocamento químico do átomo de carbono metilênico CH<sub>2</sub>-6G ( $\delta_C$  65,25) permitiu a localização da unidade ramnose restante neste átomo de carbono, já que o sinal de grupo hidroximetilênico livre de uma unidade glicopiranosila aparece em torno de  $\delta_C$  62<sup>12</sup>; d) o espectro HMBC (Tabela 2) revelou a interação heteronuclear do hidrogênio anomérico H-1R2 ( $\delta_H$  4,39, singleto largo de hidrogênio em posição equatorial) da ramnose com o carbono CH<sub>2</sub>-6G ( $\delta_C$  65,25) da glicose. Assim, esta estrutura pode ser caracterizada como sendo 3-*O*-[ $\alpha$ -L-ramnopiranosil-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopiranosil]-7-*O*- $\alpha$ -L-ramnopiranosilkanferol (**5**) e os deslocamentos químicos de RMN de <sup>13</sup>C indubitavelmente atribuídos. Embora esta estrutura já tenha sido descrita anteriormente como constituinte de *Lens esculenta*<sup>13</sup>, não foram encontrados dados de RMN de <sup>13</sup>C descritos.

O espectro de RMN<sup>1</sup>H de **5** mostrou a presença de sinais adicionais correspondentes a um componente minoritário contendo a quercetina como aglicona. Esta dedução baseou-se na presença dos sinais em  $\delta_H$  6,42 (d,  $J = 2,2$  Hz, H-6), 6,75 (d,  $J = 2,2$  Hz, H-8), 7,57 (d,  $J = 2,2$  Hz, H-2'), 6,82 (d,  $J = 8,4$  Hz, H-5') e 7,67 (dd,  $J = 8,5$  e

2,1 Hz, H-6') observados no espectro de RMN <sup>1</sup>H e na análise por CCF, que revelou a presença de componente em menor percentagem com menor Rf. Estes resultados permitem postular a presença de 3-O-[ $\alpha$ -L-ramnopiranosil-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopiranosil]-7-O- $\alpha$ -L-ramnopiranosilquercetina (**6**).

A identificação do kanferol e do glicosídeo **3** foi realizada por comparação direta dos dados de ressonância com a literatura<sup>14,15</sup>.

Neste trabalho foram caracterizados quatro flavonóides glicosilados **2**, **4**, **5** e **6** e o kanferol que estão sendo descritos pela primeira vez como constituintes de *B. forficata* e são apresentados os dados de ressonância ainda não descritos para o glicosídeo **5**.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Procedimento geral

Os PF foram determinados em um aparelho da Microquímica APF-301 sem correções. Os espectros IV foram registrados em pastilhas de KBr em um espectrofotômetro Perkin Elmer FT 16PC. Os espectros de RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C foram obtidos em um espectrômetro Bruker DRX 600 (<sup>1</sup>H: 600 MHz; <sup>13</sup>C: 150 MHz) a 300 °K; os programas padrões de pulso com gradiente de campo INVIETGSSI e INV4GSLPLRND da Bruker foram usados para obtenção dos espectros 2D HMQC e HMBC, respectivamente; os experimentos foram ajustados para constantes de acoplamento de 140 e 7,7 Hz, respectivamente, usando-se probe multinuclear de 5 mm ("triple resonance inverse probehead"), tetrametilsilano como padrão interno e DMSO-*d*<sub>6</sub> como solvente. Os espectros de massa obtidos por impacto de elétrons a 70 eV foram registrados em um espectrômetro Shimadzu CG-MS-QP-2000.

### Material vegetal

As folhas e flores de *Bauhinia forficata* foram coletadas na cidade de Orleans (Santa Catarina) em Novembro de 1998. A planta foi identificada pelo Prof. D. de B. Falkenberg do Departamento de Botânica da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil, onde uma exsicata da espécie foi depositada sob o número FLOR-31271.

### Preparação do extrato bruto e frações

As folhas (960 g) e flores (200 g) secas e trituradas foram extraídas separadamente por maceração exaustiva com EtOH:H<sub>2</sub>O (7:3) à temperatura ambiente. Os extratos hidroalcoolicos foram evaporados sob pressão reduzida a 50 °C até ¼ de seus volumes iniciais e mantidos em repouso por dois dias a 4 °C. Em seguida, estas soluções e os filtrados foram submetidos a sucessivos particionamentos com *n*-hexano, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, AcOEt e *n*-ButOH. O solvente de cada fase orgânica foi evaporado para a obtenção dos respectivos extratos das folhas e flores.

### Isolamento dos flavonóides das folhas e flores

O extrato em AcOEt das folhas (16,13 g) foi submetido à cromatografia em coluna (CC) de sílica gel usando como eluente misturas de polaridade crescente de *n*-hexano/AcOEt/MeOH, obtendo-se frações de 100 mL. A fração 9 foi recristalizada em metanol e forneceu 10 mg de  $\beta$ -sitosterol. As frações 70-84 e 94-98 forneceram **1** (20 mg) e **3** (83 mg), respectivamente, após recristalizações com AcOEt. O extrato em *n*-BuOH das folhas (11,80 g) foi submetido ao mesmo procedimento descrito acima, recolhendo-se 25 fra-

ções de 100 mL; as frações 9-16 forneceram **5** (25 mg) após recristalização em AcOEt. O extrato em *n*-BuOH das flores (6 g) foi também fracionado em CC de sílica, usando-se o mesmo procedimento aplicado para as frações acima descritas. Foram coletadas 54 frações de 100 ml. As frações 27 a 33, reunidas com base na análise por CCF, após sucessivas recristalizações com AcOEt forneceram **2** (8,5 mg).

### Hidrólise ácida

Cada um dos glicosídeos **2**, **3** e **5** foram dissolvidos em EtOH-10% HCl e refluxados por 2 h. A mistura resultante foi diluída com água e extraída com EtOAc. Os açúcares foram identificados na fase aquosa por CCF (Si Gel tamponada com acetato de sódio 0,02M; CHCl<sub>3</sub>-MeOH 3:2; revelador: anisalaldeído-sulfúrico) e comparação com amostras autênticas.

*Kanferol (1)*: sólido amorfo amarelo. PF: 278-280 °C. IV  $v_{\text{máx}}$  cm<sup>-1</sup>: 3384, 1660, 1610, 1514, 1494. EMIE *m/z* (int. rel) 286 (100 [M]<sup>+</sup>). RMN<sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): Tabela 1.

*7-O- $\alpha$ -L-ramnopiranosilkanferol (2)*: sólido amorfo amarelo. PF: 208,4-209,5 °C. IV  $v_{\text{máx}}$  cm<sup>-1</sup>: 3322, 1658, 1590, 1554, 1496. EMIE *m/z* (int. rel) 286 (100 [M]<sup>+</sup>). RMN<sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>): Tabelas 1 e 2.

*3,7-di-O- $\alpha$ -L-ramnopiranosilkanferol (3)*: sólido amorfo amarelo. PF: 198,5-201,3 °C. IV  $v_{\text{máx}}$  cm<sup>-1</sup>: 3340, 1650, 1592. EMIE *m/z* (int. rel) 286 (100 [M]<sup>+</sup>). RMN<sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>): Tabela 1.

*3-O-[ $\alpha$ -L-ramnopiranosil-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopiranosil]-7-O- $\alpha$ -L-ramnopiranosilkanferol (5)*: sólido amorfo amarelo. PF: 184-190 °C. IV  $v_{\text{máx}}$  cm<sup>-1</sup>: 3376, 1656, 1592, 1546, 1488. EMIE *m/z* (int. rel) 286 (100 [M]<sup>+</sup>). RMN<sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>): Tabelas 1 e 2.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Prof. D. de B. Falkenberg do Departamento de Botânica da Universidade Federal de Santa Catarina pela identificação da planta, ao Departamento de Bioquímica da Universidade Federal do Rio de Janeiro pelas facilidades oferecidas para a utilização do aparelho Bruker de RMN e ao CNPq, CAPES e FAPERJ pelos auxílios e bolsas concedidos.

### REFERÊNCIAS

- Martins, R. E.; Castro, D. M.; Castellani, D. C.; Dias, J. E.; *Plantas Mediciniais*, Ed. UFV : Viçosa, 1998, p. 155.
- Achenbach, H.; Stocker, M.; Constenla, M. A.; *Phytochemistry* **1988**, *27*, 1835.
- Juliane, C.; *Rev. Med. Pharm. Chim. Phys.* **1931**, *2*, 165.
- Juliane, C.; *Rev. Sudam Endocri. Immol. Quimiot.* **1931**, *14*, 326.
- Costa, O. A.; *Rev. Flora Medicinal* **1945**, *9*, 15.
- Silva, K. L.; Biavatti, M. W.; Leite, S. L.; Yunes, R. A.; Delle Monache, F.; Cechinel, V.; *Z. Naturforsch.* **2000**, *55*, 478.
- Yadava, R. N.; Tripathi, P.; *Fitoterapia* **2000**, *71*, 88.
- Kuo, Y.; Yeh, M.; Huang, S.; *Phytochemistry* **1998**, *49*, 2529.
- Viana, E. P.; Santa-Rosa, R. S.; Almeida, S. S. M. S.; Santos, L. S.; *Fitoterapia* **1999**, *70*, 111.
- Salatino, A.; Salatino, M. L. F.; Giannasi, D. E.; *Biochem. Syst. Ecol.* **2000**, *28*, 545.
- Kaouadji, M.; *Phytochemistry* **1990**, *29*, 2295.
- Agrawal, P. K.; *Phytochemistry* **1992**, *31*, 3307.
- El-Negoumy, S. I.; El-Sayed, N. H.; Mabry, T. J.; *Rev. Latinoamer. Quim.* **1987**, *18*, 88.
- Agrawal, P. K.; Bansal, M. C. Em *Carbon-13 NMR of Flavonoids*; Agrawal, P. K, ed.; Elsevier: Amsterdam, 1989.
- Aragão, P. C. de A.; de Toledo, J. B.; Morais, A. A.; Braz-Filho, R.; *Quim. Nova* **1990**, *13*, 254.