

CONSTITUENTES FENÓLICOS E TERPENÓIDES ISOLADOS DAS RAÍZES DE *Andira fraxinifolia* (FABACEAE)

Virginia Cláudia da Silva, Aline Nogueira Alves, Alessandra de Santana e Mário Geraldo de Carvalho\*

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Antiga Rodovia Rio-SP, km 47, 23851-900 Seropédica - RJ, Brasil

Sandra Lúcia da Cunha e Silva

Departamento de Estudos Básicos e Instrumentais, Campus de Itapetinga, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, BA, Brasil

Jan Schripsema

Setor de Química de Produtos Naturais, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 28013-600 Campos dos Goytacazes - RJ, Brasil

Recebido em 2/8/05; aceito em 17/2/06; publicado na web em 6/7/06

PHENOLIC CONSTITUENTS AND TERPENOIDS ISOLATED FROM THE ROOTS OF *Andira fraxinifolia* (FABACEAE). Sitosterol, stigmasterol, betulinic acid, lupeol, 3-*O*- $\beta$ -D-glicopiranosylsitosterol, 3-*O*- $\alpha$ -L-rhamnopyranosylchromone, 5,7-dihydroxy-4'-methoxyisoflavone, 3',5,7-trihydroxy-4'-methoxyisoflavone and a mixture of two *rel*-2*R*,3*S*-3-*O*- $\alpha$ -L-rhamnopyranosilflavanonols were isolated from the roots of *Andira fraxinifolia*. Their structures were established by spectral data analysis.

Keywords: *Andira fraxinifolia*; triterpenes; phenolic compounds.

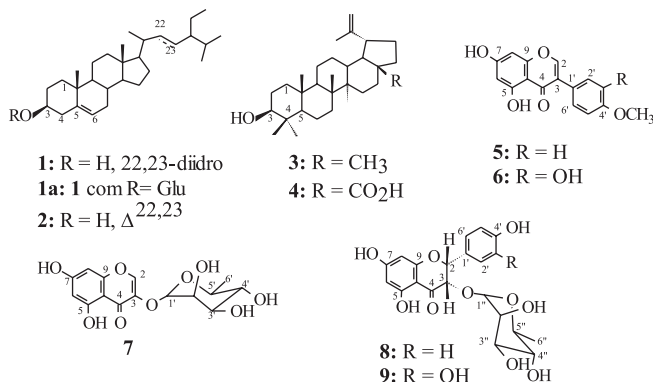
## INTRODUÇÃO

O gênero *Andira* compreende o grupo de vegetais popularmente conhecido por angelins, sendo representado por mais de 30 espécies<sup>1,2</sup> distribuídas pela América Tropical e uma espécie na África<sup>2</sup>, sendo que a maioria é originária do Brasil<sup>1</sup>. No Brasil, foram encontradas 27 espécies e 7 variedades, sendo que o maior número de espécies se encontra na Amazônia<sup>1</sup>. Em face das propriedades vermífugas, esse gênero foi utilizado na Europa desde 1755, por médicos e farmacêuticos de diversos países que preconizavam a industrialização das cascas, transformando-as em pó, com o qual procuravam obter uma droga de aplicação anti-helmíntica<sup>1</sup>. Algumas espécies que pertencem ao gênero *Andira* ainda têm sido utilizadas popularmente como anti-helmínticas, apesar de seus efeitos tóxicos serem citados por diversos autores<sup>3-5</sup>. Em trabalho anterior divulgamos a avaliação da ação anti-helmíntica dos extratos brutos de *A. anthelmia* e *A. fraxinifolia*, sugerindo o extrato bruto da espécie *A. anthelmia* como um potente anti-helmíntico, porém necessitando de estudos complementares em virtude dos efeitos tóxicos detectados<sup>6</sup>. Trabalhos sobre o estudo químico deste gênero relatam principalmente a presença de isoflavonas<sup>7-12</sup>, flavanóis<sup>9,12</sup>, rotenóides<sup>13</sup>, compostos do tipo 2-arylbenzofurano-3-carbaldeídos<sup>12</sup> e 2-aryl-3-hidroximetil-benzofuranos<sup>13</sup>. Neste trabalho registra-se o resultado do primeiro estudo fitoquímico de *A. fraxinifolia*, descrevendo o isolamento e a identificação dos esteróides sitosterol (**1**) e estigmasterol (**2**), do 3-*O*- $\beta$ -D-glicopiranosil-sitosterol (**1a**), dos triterpenos lupeol (**3**), ácido betulínico (**4**), duas isoflavonas, biochanina A (**5**) e pratenseína (**6**), uma cromona, eucrifina (**7**) e dois 3-*O*- $\alpha$ -L-rhamnopyranosil-flavanonóis (**8** e **9**).

Este é o primeiro registro das substâncias **1a**, **3**, **4**, **7**, **8** e **9** neste gênero. A ocorrência de isoflavonas tem sido relatada em todas as espécies de *Andira* já estudadas<sup>7-12</sup>, merecendo destaque a abundância da biochanina A. Podem ser utilizadas como marcadores taxonômicos deste gênero em Fabaceae.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O extrato metanólico das raízes de *A. fraxinifolia* foi submetido à partição com solventes. A fração obtida com hexano foi submetida ao fracionamento com técnicas cromatográficas e forneceu a mistura dos esteróides, sitosterol (**1**) + estigmasterol (**2**), lupeol (**3**) e ácido betulínico (**4**). Este mesmo tratamento da fração acetato de etila forneceu 3-*O*- $\beta$ -D-glicopiranosil-sitosterol (**1a**), 5,7-diidroxi-4'-metoxiisoflavona (**5**), 5,7,3'-triidroxi-4'-metoxiisoflavona (**6**), 5,7-diidroxi-3-*O*- $\alpha$ -L-rhamnopyranosil-cromona (**7**) e dois flavanonóis glicosilados, *rel*-2*R*,3*S*-5,7,4'-triidroxi-3-*O*- $\alpha$ -L-rhamnopyranosilflavanonol (**8**) e *rel*-2*R*,3*S*-5,7,3',4'-tetraidroxi-3-*O*- $\alpha$ -L-rhamnopyranosilflavanonol (**9**).



As estruturas do sitosterol (**1**) e estigmasterol (**2**)<sup>14</sup>, lupeol (**3**)<sup>15</sup>, do ácido betulínico (**4**)<sup>16</sup> e do 3-*O*- $\beta$ -D-glicopiranosil-sitosterol (**1a**)<sup>17</sup> foram identificadas através da análise dos espectros de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C (BBD e DEPT-135 e 90), comparação com padrões usando CCDA e comparação com dados da literatura<sup>14-17</sup>.

As estruturas dos flavonóides **5** e **6** foram definidas através da análise dos espectros de RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz) e <sup>13</sup>C (125 MHz) de cada um e comparação com dados na literatura<sup>18,19</sup>. Ambas apresen-

\*e-mail: mgeraldo@ufrj.br

taram sinais em campo baixo [ $\delta_{\text{H}}$  12,91 (**5**) e 12,95 (**6**)] referentes ao grupo hidroxila formando ligação de hidrogênio com a carbonila, dois dubletos ( $J = 2\text{Hz}$ ) representando os hidrogênios H-6 e H-8 [ $\delta_{\text{H}}$  6,20 e 6,37 (**5**); 6,18 e 6,33 (**6**)] e os singletos em  $\delta_{\text{H}}$  8,34 (**5**) e 8,29 (**6**) do H-2, que são compatíveis com o esqueleto de uma isoflavona. O espectro da substância **5** apresentou dois dubletos em  $\delta_{\text{H}}$  6,97 e 7,48 (8,7 Hz, 2H) de um sistema AA'BB' (H-2',6' e H-3',5') e o espectro de **6** apresentou três sinais em  $\delta_{\text{H}}$  6,94 (*dl*, 8,5 Hz, 1H), 6,97(*d*, 8,5 Hz, 1H) e 7,03 (*sl*, 1H) de um sistema ABC do anel B trissubstituído. Ambas apresentaram um singlete de grupo metoxila em  $\delta_{\text{H}}$  3,77 (**5**) e 3,79 (**6**). A localização desses grupos foi definida através da análise dos sinais de NOE nos espectros obtidos com experimentos NOEDIFF (200 MHz). O espectro resultante deste experimento com a substância **5**, através de irradiação na frequência da metoxila, apresentou sinal de NOE em  $\delta_{\text{H}}$  6,97 (H-3',5') e com **6** gerou NOE em  $\delta_{\text{H}}$  6,97 (*d*, H-5'), justificando a localização das metoxilas no carbono 4' de **5** e **6**. Os espectros de massas dessas isoflavonas apresentaram, além dos picos em  $m/z$  284 ( $M^+$  de **5**) e 300 ( $M^+$  de **6**), os picos em  $m/z$  132 (25%,  $C_9H_8O$ , **5**) e  $m/z$  124 (10%,  $C_7H_8O_2$ , **6**) que justificam as estruturas propostas e, inclusive, a localização das metoxilas no anel B. Essas informações, a análise dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  e comparação com valores da literatura<sup>18,19</sup> permitiram determinar as estruturas de **5** e **6** como 5,7-diidroxi-4'-metoxiisoflavona e 5,7,3'-triidroxi-4'-metoxiisoflavona, respectivamente.

A cromona (**7**) foi identificada como sendo a 5,7-diidroxi-3-*O*- $\alpha$ -L-ramnopiranosilcromona através da análise dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (BBD e DEPT) e comparação com dados da literatura<sup>20</sup>. O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **7** mostrou dois sinais duplos ( $J = 2,2\text{ Hz}$ ) em  $\delta_{\text{H}}$  6,18 (1H); 6,35 (1H), um sinal simples de hidrogênio desprotegido em  $\delta_{\text{H}}$  8,22 (*s*, 1H). Esses dados e os valores dos deslocamentos químicos de carbonos em  $\delta$  177,0 (C=O), 161,5 (C), 165,1 (C), 148,3 (CH), 138,0 (C), detectados nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ , permitiram propor uma unidade 5,7-diidroxicromona sustentando um substituinte em 3. Esses valores foram semelhantes aos descritos na literatura para esta unidade<sup>20</sup>. O dubleto em  $\delta_{\text{H}}$  5,22 ( $J = 1,4\text{ Hz}$ , H-1'), singlete largo em  $\delta_{\text{H}}$  3,89, multipletos em  $\delta_{\text{H}}$  3,58 e 3,25 e o dubleto em  $\delta_{\text{H}}$  1,10 ( $J = 6,0\text{ Hz}$ ) permitiram identificar a ramnose ligada na cromona. O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  apresentou entre outros sinais de CH (71,5, 70,2, 69,9, 69,8), os sinais em  $\delta$  17,8 ( $\text{CH}_3$ ) e 100,6 que foram atribuídos aos carbonos 6' e o sinal de 1' da ramnose. A localização da ramnose no C-3 da cromona foi confirmada pelo experimento de NOEDIFF cuja irradiação na frequência do H-1' gerou NOE no hidrogênio em  $\delta_{\text{H}}$  8,22 (H-2). O espectro de massas de **7** não revelou o pico íon molecular, mas a presença do pico em  $m/z$  194 ( $M^+ - C_6H_{10}O_4$ ) serviu para confirmar a proposta da cromona. Os deslocamentos químicos dos carbonos e hidrogênios de **7** foram semelhantes aos da literatura<sup>20</sup>, confirmando a estrutura da 5,7-diidroxi-3-*O*- $\alpha$ -L-ramnopiranosilcromona.

A análise dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , incluindo técnicas especiais 1D e 2D, da subfração contendo flavanonóis e comparação com dados da literatura<sup>21-23</sup> permitiram identificar a mistura dos glicosídeos **8** e **9**. Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , incluindo experimento  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY desta mistura, apresentaram dois pares de dubletos acoplado entre si em  $\delta_{\text{H}}$  5,62/4,0 ( $J = 2,0\text{ Hz}$ ),  $\delta_{\text{H}}$  5,55/4,21 ( $J = 2,0\text{ Hz}$ ), representando dois sistemas AB em carbonos oxigenados, e um conjunto de sinais em  $\delta_{\text{H}}$  5,97-5,92 (contendo dubletos com  $J = 2,2\text{ Hz}$ ) compatíveis com sinais de hidrogênios (H-6 e H-8) de flavanonas. A análise do espectro HMQC permitiu identificar os respectivos carbonos metínicos ligados aos hidrogênios representados por esses sinais e confirmar a natureza dos carbonos oxigenados- $\text{sp}^3$  ( $\delta_{\text{CH}}$  80,1/73,1 e 79,9/73,4) e os carbonos não oxigenados- $\text{sp}^2$  (95,2/96,2 e 95,2/96,2) que foram atribuídos aos respectivos carbonos C-2/C-3 (anel C) e C-6/C-8 (anel A) dos flavanonóis representados como **8** e **9**,

respectivamente. A proposta de mistura dos flavanonóis foi confirmada pela integração dos sinais dos respectivos pares de dubletos ( $J = 2,0\text{ Hz}$ ), sendo que os sinais atribuídos a **8** [ $\delta_{\text{H}}$  5,62 (H-2) e 4,0 (H-3)] apresentaram-se com maior intensidade do que os atribuídos a **9** [ $\delta_{\text{H}}$  5,55 (H-2) e 4,21 (H-3)]. A integração desses sinais permitiu calcular a percentagem relativa de 6/4 entre **8** e **9**. Os valores das constantes de acoplamento ( $J = 2,0\text{ Hz}$ ) são compatíveis com a relação *cis* entre os hidrogênios ligados aos carbonos metínicos C-2 e C-3<sup>21</sup>. A análise dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  (BBD e APT) confirmou os deslocamentos dos carbonos metínicos e permitiu identificar os sinais dos carbonos quaternários desta unidade proposta para **8** e **9** [ $\delta_{\text{C}}$  192,9, 193,1(C=O), 164,1, 164,0 (C-5), 167,1, 167,1 (C-7), 162,6, 162,5 (C-9) e 100,2, 100,3 (C-10)]. Esses valores, aliados aos sinais de hidroxilas fenólicas em  $\delta_{\text{H}}$  11,7 (*s*, HO-5), 9,47 (*sl*), 8,92 (*s*) e 8,91 (*s*) estão de acordo com os anéis A e C desses flavanonóis. Os demais sinais na região de núcleos em sistemas aromáticos, presentes nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e HMQC foram compatíveis com a presença do sistema AA'BB' [representado pelos sinais em  $\delta_{\text{H}}$  7,26 e 6,76 (*d*, 8,4 Hz, 2H, cada) ligados aos carbonos em  $\delta_{\text{CH}}$  127,8 e 115,1, respectivamente] e de um sistema ABC [representado pelos sinais em  $\delta_{\text{H}}$  6,84 (*s*, 1H), 6,76 (*d*, 8,4 Hz) e 6,71 (*d*, 8,4 Hz) ligados nos carbonos  $\delta_{\text{CH}}$  114,1, 117,6 e 115,1, respectivamente]. Os demais sinais de carbonos aromáticos quaternários [ $\delta_{\text{C}}$  125,8 (C-1', **8**), 126,4 (C-1', **9**), 157,3 (4', **8**), 145,0, 145,2 (C-3' e C-4', **9**)] estão de acordo com os padrões de substituição dos anéis B desses flavanonóis. A unidade de açúcar foi identificada pelos pares de sinais em  $\delta_{\text{CH}}$  98,3/98,6, 70,3/70,3, 70,3/70,3, 71,3/71,2, 69,0/68,9 e  $\delta_{\text{CH}_3}$  17,6/17,6 no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (BBD e APT) e pelos sinais de  $^1J_{\text{CH}}$  presentes no espectro HMQC, que permitiu detectar os deslocamentos químicos dos hidrogênios [ $\delta_{\text{H}}$  4,74(*s*)/4,74(*s*), 3,44(*m*)/3,44(*m*), 3,17(*m*)/3,17(*m*), 3,03(*m*)/3,03(*m*), 2,44(*m*)/2,30(*m*), 0,83(*d*, 6,2 Hz)/0,79(*d*, 6,2 Hz)] ligados aos respectivos carbonos cujos  $\delta_{\text{C}}$  são compatíveis com a ramnose. Os sinais de  $^2J_{\text{CH}}$  e  $^3J_{\text{CH}}$  no espectro HMBC da mistura permitiu verificar interações de acoplamento dos hidrogênios H-2',6' e H-3 com o C-2 (80,1), H-1'' com C-3 (73,4) e H-3 com C-1'' (98,8) e do H-2 com C-2',6'(127,8), que foram atribuídos a **8**; e os sinais de acoplamento de H-3, H-6' e H-2' com C-2 (79,9), H-2 e H-1'' com C-3 (73,3) e H-3 com C-1'' (98,6), que foram atribuídos a **9**. Estas informações permitiram propor as estruturas do *rel*-2*R*,3*S*-5,7,4'-triidroxi-3-*O*- $\alpha$ -L-ramnosilflavanonol (**8**) e *rel*-2*R*,3*S*-5,7,3',4'-tetraidroxi-3-*O*- $\alpha$ -L-ramnosilflavanonol (**9**). Os dados de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram semelhantes aos registrados na literatura para os respectivos diastereoisômeros de **8** e **9**, engeletina e astilbina<sup>22,23</sup>.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Procedimentos experimentais

Os pontos de fusão foram determinados em placa de aquecimento MEL-TEMP II, Laboratory Devices USA, utilizando capilar, sem correção dos valores. Os espectros de massas de baixa resolução foram obtidos em cromatógrafo em fase gasosa acoplado à espectrometria de massas (CG-EM), modelo Saturn 2000 da Varian, utilizando sistema de "ion trap" e ionização por impacto de elétrons a 70 eV. Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear,  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (incluindo experimentos em 2D) foram registrados em espectrômetros Bruker DRX-500 ( $^1\text{H}$ : 500 MHz e  $^{13}\text{C}$ : 125 MHz); Bruker Ac-200 ( $^1\text{H}$ : 200 MHz e  $^{13}\text{C}$ : 50 MHz) e JEOL JNM-GX-400 ( $^1\text{H}$ : 400 MHz e  $^{13}\text{C}$ : 100 MHz), utilizando  $\text{CDCl}_3$ , Piridina- $\text{D}_5$  ou  $\text{DMSO-}D_6$  como solventes e TMN como referência interna. Nas separações cromatográficas em coluna aberta usou-se sílica gel (Merck e Aldrich) ou Sephadex LH-20 (Aldrich); nas análises com camada fina utilizou-se sílica gel (Merck e Aldrich) com granulação adequada e revelação com luz UV

(254 e 366 nm),  $\text{AlCl}_3$ -EtOH (1%), reagente de Liebermann-Burchard e exposição em vapor de iodo.

### Material vegetal

As raízes de *Andira fraxinifolia* foram coletadas em dezembro de 2001 na Reserva Biológica de Poço das Antas (RJ). Uma exsiccata (nº 4617) encontra-se catalogada no Herbário RBR-UFRRJ, Departamento de Botânica, IB-UFRJ.

### Extração e isolamento

Após secagem e trituração, 630,0 g de raízes de *A. fraxinifolia* foram submetidas à extração através de maceração contínua com MeOH à temperatura ambiente. O extrato metanólico (AFRM, 92,0 g) foi submetido à partição com solventes em polaridades crescentes obtendo-se as frações com hexano (AFRMH, 4,6 g), AcOEt (AFRMA, 20,7 g) e MeOH (AFRMM, 43,5 g). A fração AFRMH foi cromatografada em coluna de sílica gel e eluída com hexano, mistura com  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e MeOH até 100% de MeOH, obtendo-se 44 subfrações de 15 mL. As subfrações 4-8 forneceram um precipitado cuja cristalização em MeOH forneceu uma mistura de **1** + **2** (60,0 mg). O grupo de subfrações 15-26 e 31-40 forneceu precipitados correspondentes, respectivamente, aos triterpenos **3** (79,0 mg, p.f. 210-212 °C, lit.<sup>24</sup> 212-215 °C) e **4** (66,0 mg, p.f. 283-285 °C, lit.<sup>24</sup> 282-285 °C). A fração AFRMA foi cromatografada em coluna de sílica gel e eluída com hexano, AcOEt e MeOH até 100% MeOH, obtendo-se 100 subfrações de 15 mL. As subfrações 43-100 (8,7 g) foram reunidas por análise em CCDA e submetidas à cromatografia em coluna de sílica gel, eluídas com AcOEt e mistura com MeOH até 100% MeOH, obtendo-se 42 subfrações de 50 mL. As subfrações 13-16 forneceram um precipitado em forma de placas, que foi identificado como a substância **1a** (50,0 mg, p.f. 290-292 °C, lit.<sup>14</sup> 290-291 °C). As subfrações 17-22 após filtração em Sephadex LH-20 (MeOH 100%) forneceram a substância **5** (303,0 mg, p.f. 210-212 °C, lit.<sup>8</sup> 214-216 °C). As frações 23-25 (26,0 mg) continham uma mistura das substâncias **5** + **6**. Esta fração foi purificada por meio de CCDP eluída com  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  (9:1), dando origem à substância **6** (4,5 mg, p.f. 258-260 °C, lit.<sup>25</sup> 272-273 °C). As subfrações 27-30 (11,5 mg) foram reunidas e submetidas à coluna flash eluída com  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  (8:2) obtendo-se cristais incolores em forma de agulhas, correspondentes à substância **7** (7,0 mg, p.f. 198-200 °C, lit.<sup>20</sup> 212-215 °C). As subfrações 32-36 (31,1 mg) foram reunidas e submetidas à coluna flash usando como eluente  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  (8:2) onde foi possível obter um precipitado branco correspondente à mistura de **8** + **9** (14,0 mg).

*rel-2R,3S-5,7,4'-triidroxí-3O- $\alpha$ L-ramnopiranosilflavanonol (8)*: RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-D}_6$ )  $\delta_{\text{H}}$  (mult; *J* em Hz, H): 5,62 (*d*; 2,0; H-2), 4,0 (*d*; 2,0; H-3), 5,95 (*d*; 2,2; H-6), 5,97 (*d*; 2,2; H-8), 7,26 (*d*; 8,4; H-2',6'), 6,76 (*d*; 8,4; H-3',5'), 4,74 (*s*; H-1''), 3,44 (*m*; H-2''), 3,17 (*m*; H-3''), 3,03 (*m*; H-4''), 2,44 (*m*; H-5''), 0,83 (*d*; 6,2; H-6''). RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-D}_6$ )  $\delta_{\text{C}}$ : 80,1 (C-2), 73,1 (C-3), 192,9 (C-4), 164,1 (C-5), 95,2 (C-6), 167,1 (C-7), 96,2 (C-8), 162,6 (C-9), 100,2 (C-10), 125,8 (C-1'), 127,8 (C-2'), 115,1 (C-3'), 157,3 (C-4'), 115,1 (C-5'), 127,8 (C-6'), 98,3 (C-1''), 70,3

(C-2''), 70,3 (C-3''), 71,3 (C-4''), 69,0 (C-5''), 17,6 (C-6''). *rel-2R,3S-5,7,3',4'-tetraidroxí-3-O- $\alpha$ L-ramnopiranosilflavanonol (9)*: RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-D}_6$ )  $\delta_{\text{H}}$  (mult; *J* em Hz, H): 5,55 (*d*; 2,0; H-2), 4,21 (*d*; 2,0; H-3), 5,92 (*d*; 2,2; H-6), 5,94 (*d*; 2,2; H-8), 6,84 (*s*; H-2'), 6,71 (*d*; 8,4; H-5'), 6,76 (*d*; 8,4; H-6'), 4,74 (*s*; H-1''), 3,44 (*m*; H-2''), 3,17 (*m*; H-3''), 3,03 (*m*; H-4''), 2,30 (*m*; H-5''), 0,79 (*d*; 6,2; H-6''). RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-D}_6$ )  $\delta_{\text{C}}$ : 79,9 (C-2), 73,4 (C-3), 193,1 (C-4), 164,0 (C-5), 95,2 (C-6), 167,1 (C-7), 96,2 (C-8), 162,5 (C-9), 100,3 (C-10), 126,4 (C-1'), 114,1 (C-2'), 145,0 (C-3'), 145,2 (C-4'), 115,1 (C-5'), 117,6 (C-6'), 98,6 (C-1''), 70,3 (C-2''), 70,3 (C-3''), 71,2 (C-4''), 68,9 (C-5''), 17,6 (C-6'').

### AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, CAPES e à FAPERJ pelas bolsas concedidas e pelo apoio financeiro para o desenvolvimento dessa pesquisa.

### REFERÊNCIAS

1. Matos, N. F.; *Acta Amazon.* **1979**, *9*, 241.
2. Pennington, T.; Lima, H. C.; *Kew. Bull.* **1995**, *50*, 557.
3. Rizzini, C. T.; *Acad. Brasil. Ciências* **1970**, *42* (suplemento), 329.
4. Lapa-Bautista, A. R. P.; Lacaz, M. H. A.; Mors, W. B.; *B.I.B.B.* **1976**, *15*, 31.
5. Pio Corrêa, M.; *Dicionário de Plantas Úteis do Brasil e das Exóticas Cultivadas*. Ministério da Agricultura-IBDF, Imprensa Nacional, Rio de Janeiro, 1984, vol. 1.
6. Silva, S. L. da C.; Borba, H. R.; do Bonfim, R. C. B.; de Carvalho, M. G.; Cavalcanti, H. L.; Barbosa, C.G.; *Parasitol. Latinoam.* **2003**, *58*, 23.
7. Braz-Filho, R.; Gottlieb, O. R.; Pinho, S. L. V.; Monte, F. J. Q.; da Rocha, A.I.; *Phytochemistry* **1973**, *12*, 1184.
8. Lapa-Bautista, A. R. P.; Mors, W. B.; *B.I.B.B.* **1975**, *14*, 58.
9. Lock de Ugaz, O.; Sanchez, J. C. L.; Sanchez, R. P. U.; Tempesta, M. S.; *Fitoterapia* **1991**, *62*, 89.
10. Kraft, C.; Jenett-Siems, K.; Siems, K.; Gupta, M. P.; Bienzle, U.; Eich, E.; *J. Ethnopharmacol.* **2000**, *73*, 131.
11. da Silva, B. P.; Velozo, L. S. M.; Parente, J. P.; *Fitoterapia* **2000**, *71*, 663.
12. Kraft, C.; Jenett-Siems, K.; Siems, K.; Solis, P. N.; Gupta, M. P.; Bienzle, U.; Eich, E.; *Phytochemistry* **2001**, *58*, 769.
13. Kraft, C.; Jenett-Siems, K.; Köhler, I.; Siems, K.; Abbiw, D.; Bienzle, U.; Eich, E.; *Z. Naturforsch.*, C: J. Biosci **2002**, *57*, 785.
14. Dutra, N. N.; Alves, H. de M.; de Carvalho, M. G.; Braz-Filho, R.; *Quim. Nova* **1992**, *15*, 10.
15. Sobrinho, D. C.; Hauptli, M. B.; Appolinário, E. V.; Kollenz, C. L. M.; de Carvalho, M. G.; Braz-Filho, R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1991**, *2*, 15.
16. Bilia, R. A.; Mendez, J.; Morelli, I.; *Pharmaceutica Acta Helvetiae* **1996**, *71*, 191.
17. Kojima, H.; Sato, N.; Hatano, A.; Ogura, H.; *Phytochemistry* **1990**, *29*, 2351.
18. dos Santos, S. A.; de Carvalho, M. G.; Braz-Filho, R.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **1995**, *6*, 349.
19. Agrawal, P. K.; Bansal, M. C.; Porter, L. J.; Foo, L. Y. Em *Carbon-13 NMR of Flavonoids - Studies in Organic Chemistry 39*; Agrawal, P. K., ed.; Elsevier Science Publishers B. V.: Amsterdam, 1989, vol. 39, p.201.
20. Tschesche, R.; Delhvi, S.; Sepulveda, S.; Breitmaier, E.; *Phytochemistry* **1979**, *18*, 867.
21. Gaffield, W.; Waiss Jr, A. C.; *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1057.
22. Silva, D. H. S.; Yoshida, M.; Kato, M. J.; *Phytochemistry* **1997**, *46*, 579.
23. Cintra, P.; Malaspina, O.; Petacci, F.; Fernandes, J. B.; Bueno, O. C.; Vieira, P. C.; da Silva, M. F. G.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 115.
24. Ahmad, V. U.; Rahman, A.; *Handbook of Natural Products Data*, Elsevier: Amsterdam, 1994, vol. 2.
25. Buckingham, J.; ed. *Dictionary of Organic Compounds*, Chapman and Hall: London, 1982, 5<sup>th</sup> ed. (T-03375).