

CONSTITUENTES QUÍMICOS E ATIVIDADE INSETICIDA DOS EXTRATOS DE FRUTOS DE *Trichilia elegans* E *T. catigua* (MELIACEAE)

Andréia Pereira Matos, Liliane Nebo, Paulo Cezar Vieira*, João Batista Fernandes e Maria Fátima das Graças Fernandes da Silva

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13560-970 São Carlos - SP, Brasil

Ricardo Ribeiro Rodrigues

Departamento de Ciências Biológicas, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, CP 9, 13418-900 Piracicaba - SP, Brasil

Recebido em 18/9/08; aceito em 16/2/09; publicado na web em 3/7/09

CHEMICAL CONSTITUENTS AND INSECTICIDAL ACTIVITY FROM FRUITS EXTRACTS OF *Trichilia elegans* AND *T. catigua* (Meliaceae). Phytochemical investigation of the fruits extracts of *Trichilia elegans* and *Trichilia catigua* (Meliaceae) has led to the identification of the limonoids 11 β -acetoxycubane, cedrelone, methylangolensate and epimeric mixture of photogedunin besides known coumarins (scoparone, scopoletin, umbeliferone) and the steroids stigmaterol, β -sitosterol, sitostenone and campesterol. The structures of the compounds were proposed by spectroscopic analysis and comparison with literature data. An evaluation of the insecticidal activity of the fruits extracts of *Trichilia* spp. was carried out and the extracts of *T. elegans* revealed to have strong insecticidal activity and the extracts of *T. catigua* showed moderate larval mortality on *Spodoptera frugiperda*.

Keywords: *Trichilia*; limonoids; *Spodoptera frugiperda*.

INTRODUÇÃO

O uso de plantas com propriedades inseticidas tem se mostrado uma promissora ferramenta no controle de insetos, por causar menor impacto ambiental, o que atende aos anseios da sociedade moderna.¹ Dentre as espécies utilizadas como inseticida, o nim, *Azadirachta indica* (Meliaceae), é a popularmente mais conhecida e cujo espectro de ação é bastante amplo, tendo seu efeito comprovado sobre aproximadamente 400 espécies de insetos.² A partir dos excelentes resultados verificados com o nim, outras meliáceas também passaram a despertar o interesse de pesquisadores, no intuito de encontrar novas espécies e novas moléculas com atividade inseticida. Várias espécies de Meliaceae se destacam entre as famílias botânicas que apresentam ingredientes ativos com atividade inseticida, proporcionando eficiência de seus extratos.³ O gênero *Trichilia* é um deles, pois além de apresentar compostos com atividade inseticida conhecida (triquilinas),⁴ é bastante abundante nas regiões tropicais da América com mais de 230 espécies conhecidas.⁵

Mikolajczak e Reed⁶ realizaram um dos primeiros trabalhos testando a atividade inseticida de *Trichilia* sobre *S. frugiperda*. Os extratos etanólicos de *T. pallida*, *T. connoroides*, *T. prioureana*, *T. roka* e *T. triphyllaria* testados causaram mortalidade igual ou superior a 80% das lagartas, sendo que apenas a última espécie não afetou a sobrevivência do inseto. Diversos trabalhos comprovando a atividade inseticida de *Trichilia* spp. sobre *Spodoptera frugiperda* têm sido realizados.^{1,7,8} A atividade biológica sobre insetos de alguns limonoides isolados de espécies de *Trichilia* vem sendo investigada, e resultados promissores foram encontrados.^{4,9-11}

A espécie *Trichilia elegans* ssp. *elegans* A. Juss, conhecida popularmente como "Cachuá", produz madeira resistente e durável, ocorre em matas semidecíduas e possui ampla dispersão no país, sendo encontrada desde Goiás até Santa Catarina, apresenta-se como uma árvore de 3 a 6 m de altura.¹² Já a espécie *Trichilia catigua* A. Juss, são árvores com cerca de 10 m de altura e possuem flores de

coloração branco-amareladas. Popularmente, são conhecidas como catiguá, caatiguá, cedrinho e angelim-rosa, e têm ocorrência de São Paulo até o Rio Grande do Sul. Recentemente, ensaios biológicos realizados sobre *S. frugiperda* com os extratos dos ramos, folhas e frutos de *T. elegans* e *T. catigua* evidenciaram efeitos significativos sobre este inseto, o que serviu de estímulo para o estudo químico destas espécies.

O presente trabalho descreve o isolamento e a caracterização estrutural das cumarinas escoporona (**1**), escopoletina (**2**), umbeliferona (**3**), o limonoide 11 β -acetoxycubane (**4**), e a mistura dos esteroides stigmaterol, β -sitosterol, sitostenona e campesterol para a espécie *T. elegans*, e os limonoides cedrelona (**5**), angolensate de metila (**6**) e mistura epimérica de fotogedunina (**7** e **8**) para a espécie *T. catigua*. A presença de limonoides em sementes de *T. elegans* já havia sido anteriormente registrada,¹³ porém o limonoide **4** está sendo relatado pela primeira vez no gênero *Trichilia*; já as demais substâncias estão sendo descritas pela primeira vez em suas respectivas espécies. Encontra-se também neste trabalho o primeiro relato do isolamento de limonoides na espécie *T. catigua*.

PARTE EXPERIMENTAL

Procedimentos experimentais gerais

Os espectros de RMN ¹H e ¹³C (uni e bidimensionais) foram obtidos em espectrômetro Bruker DRX 400 MHz, utilizando-se CDCl₃ e CD₃OD como solventes e TMS como padrão interno. Os espectros de massas foram obtidos em aparelho da Micromass, modelo Micromass Quattro LC.

Para identificação dos esteroides foi utilizado cromatógrafo com fase gasosa acoplado ao espectrômetro de massas, marca Shimadzu, modelo QP-5000, com coluna capilar DB-5 (30 m x 0,25 mm), utilizando as seguintes condições: temperatura do injetor: 250 °C, gás de arraste: He, temperatura inicial do forno: 150 °C por 1 min, velocidade de aquecimento a 6 °C/min até 280 °C, permanecendo nessa temperatura por 15 min. O espectro de massas foi obtido por impacto de elétrons a 70 eV.

*e-mail: paulo@dq.ufscar.br

As separações cromatográficas em colunas foram realizadas utilizando-se gel de sílica 60, 70-230, 230-400 mesh e Sephadex LH-20. As separações por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em condições preparativas foram realizadas em coluna Asahipak GS-310 2G (2,15 x 50,0 cm), utilizando equipamento Shimadzu LC-8A com válvula de reciclo, injetor Rheodyne 7123 com *loop* 500 µL e detector UV/VIS Shimadzu SPD-6AV.

As análises cromatográficas em camada fina foram realizadas em cromatoplasas de sílica gel F₂₅₄ sobre placa de alumínio Merck, de 0,2 mm de espessura, empregando-se como revelador a solução de vanilina/ácido sulfúrico.

Material vegetal

Os frutos de *T. elegans* e *T. catigua* foram coletados em Piracicaba/SP no Campus da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" (Esalq/USP) e identificados pelo botânico Dr. Ricardo Ribeiro Rodriguez. Uma exsiccata de *T. elegans* e outra de *T. catigua* foram depositadas sob os números 80407 e 7394, respectivamente.

Preparação dos extratos

Os frutos secos (84,0 g) e moídos de *T. elegans* foram extraídos à temperatura ambiente e em repouso, com solventes em ordem crescente de polaridade (hexano, MeOH e MeOH/água 1:1). As soluções obtidas foram concentradas por destilação do solvente em evaporador rotativo, fornecendo extratos hexânico, metanólico e hidrometanólico. Os frutos de *T. catigua* foram separados em arilo (3,5 g), semente (8,0 g) e exocarpo (3,0 g) e, posteriormente, secos e moídos. A extração das partes dos frutos de *T. catigua* foi realizada utilizando as mesmas condições descritas para os frutos de *T. elegans*. Os extratos foram submetidos a ensaios biológicos sobre a lagarta-do-cartucho *S. frugiperda* e os que apresentaram atividade foram fracionados.

Isolamento das substâncias de *T. elegans*

O extrato hexânico dos frutos de *T. elegans* (4,20 g) foi submetido à cromatografia em coluna líquida a vácuo empacotada com sílica gel (230-400 mesh), utilizando-se como fases móveis solventes orgânicos de polaridade crescente: hexano; hexano/AcOEt 9:1; AcOEt e MeOH. Foram obtidas 4 frações após evaporação dos solventes orgânicos: FH1 = 20 mg; FH2 = 2800 mg; FH3 = 970 mg e FH4 = 245 mg. A fração FH3 foi submetida a vários fracionamentos em coluna de sílica gel (70-230 mesh), eluída com CH₂Cl₂/MeOH (CH₂Cl₂; CH₂Cl₂/MeOH (1,0→50,0%); MeOH), em gradiente de polaridade crescente fornecendo as substâncias **1** (1,0 mg), **2** (1,0 mg), **3** (1,6 mg) e a mistura dos esteroides (8,0 mg).

O extrato metanólico dos frutos de *T. elegans* (5,20 g) foi suspenso em uma mistura MeOH/H₂O e particionado sucessivamente com CH₂Cl₂, AcOEt e *n*-BuOH. Foram obtidas 3 frações após

evaporação dos solventes: FM1 = 1,40 g; FM2 = 0,30 g e FM3 = 3,5 g. A fração FM1 foi fracionada em coluna sílica gel (70-230 mesh), eluída com gradiente de CH₂Cl₂/MeOH (CH₂Cl₂; CH₂Cl₂/MeOH (1,0→50,0%); MeOH), fornecendo após análise por CCDA, a substância **1** (1,6 mg). A fração FM2, após cromatografia em sílica gel (70-230 mesh) utilizando como eluente CH₂Cl₂/MeOH (CH₂Cl₂; CH₂Cl₂/MeOH (1,0→50,0%); MeOH), originou 7 frações (FM2-1 a FM2-7). Da fração FM2-3 foram obtidas as substâncias **2** (10,9 mg) e **3** (3,9 mg), após cromatografia em sílica gel (70-230 mesh), eluída com gradiente de CH₂Cl₂/MeOH. A fração FM2-4 foi fracionada em sílica gel (70-230 mesh) utilizando como eluente hexano/AcOEt/MeOH (hexano; hexano/AcOEt (10,0→100,0%); AcOEt/MeOH (10,0→100,0%)), em polaridade crescente e, posteriormente, via CLAE preparativa (MeOH/CH₂Cl₂ 7:3), fornecendo a substância **4** (3,00 mg).

Isolamento das substâncias de *T. catigua*

O extrato metanólico do arilo dos frutos de *T. catigua* (1,30 g) foi extraído sucessivamente com CH₂Cl₂ e MeOH. Foram obtidas 2 frações após evaporação dos solventes: FCM1 = 0,14 g; FCM2 = 0,98 g. A fração FCM1 foi submetida a vários fracionamentos em coluna de sílica gel (70-230 mesh), eluída com CH₂Cl₂/MeOH (CH₂Cl₂; CH₂Cl₂/MeOH (1,0→50,0%); MeOH), em gradiente de polaridade crescente. Após esses fracionamentos, foi obtida a substância **5** (4,4 mg). A fração FCM2 foi fracionada em coluna de sephadex LH-20 eluída com CH₂Cl₂/MeOH 1:1, fornecendo após análise por CCDA, as frações FCM2-1 a 6. A fração FCM2-4 foi submetida à purificação por cromatografia em sílica gel (70-230 mesh) tendo como eluente o gradiente CH₂Cl₂/MeOH (CH₂Cl₂; CH₂Cl₂/MeOH (1,0→50,0%); MeOH), fornecendo o limonoide **6** (1,0 mg). A fração FCM2-6 foi submetida ao mesmo processo de fracionamento cromatográfico e levou ao isolamento da mistura contendo **7** e **8** (3,6 mg).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaios biológicos realizados com extratos orgânicos de frutos de *T. elegans* e *T. catigua* sobre *S. frugiperda* mostraram que os extratos hexânico, metanólico e hidrometanólico de sementes de *T. catigua* provocaram mortalidades larvais moderadas (≅ 50,0 %) (Tabela 1). A mais alta taxa de mortalidade larval (100,0 %) foi obtida com os extratos hexânico e metanólico de frutos de *T. elegans*.

Para os extratos hexânico e metanólico de frutos de *T. elegans* foi observada incapacidade das larvas para empuparem, que pode estar relacionada com variações hormonais nos insetos afetados, pois elas não conseguiram fazer a muda. Os mesmos resultados foram obtidos para larvas tratadas com azadiractina; além disso, azadiractina tem se mostrado capaz de interferir com a ecdíse.¹⁴ Em estudos anteriores, vários limonoides foram isolados dos frutos de *T. elegans*,^{13,15} mas suas atividades ainda não foram determinadas.

Tabela 1. Mortalidade da fase larval de *S. frugiperda* alimentada com dieta artificial tratada com extratos de *Trichilia* spp., a 1000 mg kg⁻¹

		Mortalidade da fase larval (%)			
		Controle	Hexânico	Metanólico	Hidrometanólico
<i>T. catigua</i>	Sementes	6,67	56,67	43,33	53,33
	Arilo	6,67	NT	10,00	13,33
	Exocarpo	6,67	13,33	13,33	23,33
<i>T. elegans</i>	Frutos	10,00	100,00	100,00	33,33

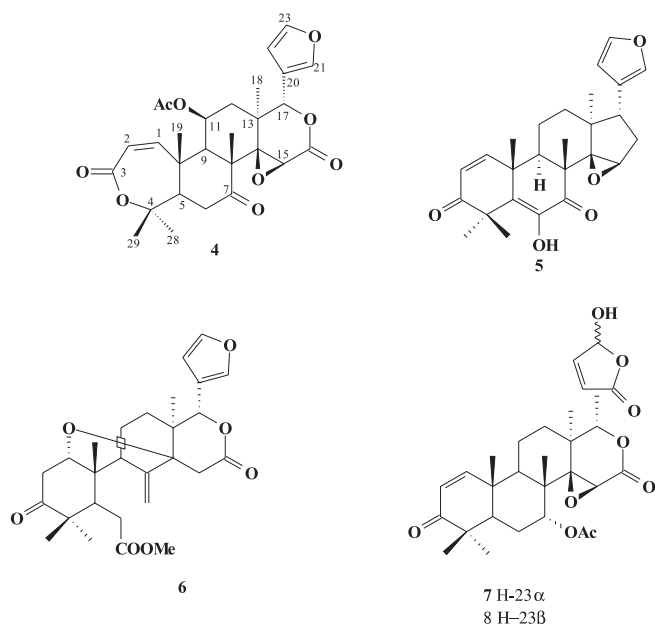
NT – Não testada.

Os extratos hexânico e metanólico de frutos de *T. elegans* apresentaram mortalidade similar ao extrato aquoso das sementes de *Azadirachta indica* sobre larvas de *S. exempta*, demonstrando ser um poderoso inseticida.¹⁴ Uma alta taxa de mortalidade representa uma das atividades inseticidas mais eficientes, já que atua logo nas primeiras fases da praga, diminuindo seu ataque na cultura e contribuindo para o decréscimo das populações subsequentes. Assim, o estudo deste extrato é de suma importância, seja na sua forma bruta ou visando o isolamento de seus constituintes químicos.

Ao se fracionar o extrato metanólico de frutos de *T. elegans* foram isoladas as cumarinas (1-3) e o limonoide (4), do extrato hexânico foram isoladas as mesmas cumarinas e os esteroides. Há na literatura relatos de atividade antialimentar de furanocumarinas sobre *S. exigua*¹⁶ e *S. litura*.¹⁷

Apesar da baixa atividade inseticida do extrato metanólico do arilo de *T. catigua* (10%, Tabela 1) este foi fracionado e foi possível isolar os limonoides cedrelona (5), angolensato de metila (6) e a mistura epimérica de fotogedunina (7 e 8).

O estudo químico do extrato hexânico dos frutos de *T. elegans* resultou no isolamento e identificação das cumarinas escopoirona (1), escopoletina (2), umbeliferona (3) e na identificação da mistura dos esteroides: β -sitosterol, estigmasterol, campesterol e sitostenona. As estruturas das cumarinas escopoirona (1), escopoletina (2), umbeliferona (3) foram elucidadas com base nas análises dos dados de EM, RMN ¹H ¹³C, além da comparação com dados publicados anteriormente.¹⁸ A mistura dos esteroides foi identificada através de análises por CG-EM, comparando-se os espectros de massas obtidos com os espectros existentes no banco de dados do equipamento, por RMN ¹H e ¹³C e também por comparação com dados da literatura.¹⁹ O cromatograma de íons totais da análise por CG-EM apresentou 4 picos. O espectro de massas dos picos correspondentes apresentou íons moleculares em *m/z* 414, 412, 400 e 412, concordantes com os espectros de massas do sitosterol, estigmasterol, campesterol e sitostenona, respectivamente, sendo o esteroide sitosterol o composto majoritário desta mistura.



A fração de *T. elegans* em AcOEt, resultante da partição do extrato metanólico dos frutos forneceu o limonoide 11 β -acetoxibacunona (4) cuja estrutura foi caracterizada através de dados fornecidos pelo espectros de RMN ¹H e ¹³C 1D e 2D (HSQC, HMBC, Tabela 2), envolvendo comparações com

dados descritos na literatura^{13,20} para compostos com estruturas semelhantes ao limonoide (4). Esta é a primeira vez que os dados de RMN ¹H e ¹³C do limonoide 11 β -acetoxibacunona (4) estão sendo apresentados. No espectro de RMN ¹H da substância 4 foram observados sinais em δ 7,40-7,42 (m, H-21 e H-23) e δ 6,35 (s, H-22) ppm característicos do anel furano. As atribuições dos C-20 (δ 119,5), C-21 (δ 141,1), C-22 (δ 109,6) e C-23 (δ 143,3) do anel furano foram realizadas através de RMN ¹³C e confirmadas através do mapa de correlações HSQC e HMBC. O espectro de RMN ¹H da substância 4 mostrou cinco singletos muito intensos com integração para três hidrogênios em: δ 1,08 (CH₃-18), 1,45 (CH₃-28), 1,50 (CH₃-30), 1,53 (CH₃-29), 1,60 (CH₃-19) ppm referentes a grupos metila ligados a carbono sp³. Em δ 3,74 e δ 5,45 ppm observou-se a presença de dois sinais característicos do anel D δ -lactônico com epóxido entre C-14 e C-15, referente aos hidrogênios ligados aos C-15 e C-17, respectivamente. A presença de uma dupla ligação conjugada a um carbono carbonílico no anel A, foi determinada pela presença de dois dubletos em δ 6,01 (H-2, J = 12,1 Hz) e δ 6,55 (H-1, J = 12,1 Hz) atribuídos aos hidrogênios olefínicos e ao sinal em δ 166,4 referente ao carbono carbonílico em C-3. O mapa de correlações HMBC permitiu confirmar a formação de um anel A ϵ -lactônico α - β insaturado, pois se observaram as correlações dos átomos de hidrogênio em δ 1,45 (s, CH₃-28) e δ 1,53 (s, CH₃-29) com os átomos de C-4 (δ 83,7) e C-5 (δ 56,6). Os sinais dos hidrogênios H-5, H-6 α e H-6 β foram atribuídos através das constantes de acoplamento observadas e do mapa de correlações HMBC e HSQC. O H-6 α apresenta-se como tripleto largo (3,01, J = 14,2 Hz) devido ao acoplamento geminal com o hidrogênio H-6 β e pseudo diaxial com H-5 (dd, 2,56, J = 14,2 e 4,6 Hz).

Através de partições do extrato metanólico do arilo dos frutos de *T. catigua*, seguidas de fracionamentos cromatográficos, foram isolados os limonoides 5-8. As estruturas dos limonoides cedrelona (5),²¹ angolensato de metila (6)^{22,23} e mistura epimérica de fotogedunina (7 e 8)²⁴ foram elucidadas com base nas análises dos dados de RMN ¹H e ¹³C 1D e 2D (Cosy, HSQC, HMBC), além de comparações com dados publicados anteriormente.

Todos os limonoides isolados do extrato metanólico do arilo de *T. catigua* apresentam atividade inseticida relevante, no entanto, foi observada uma baixa mortalidade larval deste extrato (10%). Aparentemente esta baixa atividade está relacionada ao fato de se ter somente 1,46% de limonoides no extrato. Por outro lado, tem-se 9,80% de cedrelona (5) no extrato hexânico do arilo de *T. catigua*. Infelizmente, toda a massa deste extrato foi utilizada para o isolamento da cedrelona (5), deste modo não pôde ser ensaiado.

Yajima *et al.*¹⁷ verificaram que a cumarina umbeliferona (3) apresentou atividade antialimentar sobre *Spodoptera litura* L. (Lepdoptera: Noctuidae) de 45 e 77% a uma concentração de 1000 e 100 ppm, respectivamente. Já o limonoide angolensato de metila (6) mostrou atividade antialimentar no método de disco de escolha convencional no terceiro instar larval de *Spodoptera littoralis* (Boisd.) (Lepdoptera: Noctuidae) a 500 μ g/mL.²⁵ A mistura epimérica de fotogedunina (7 e 8) apresentou mortalidade larval de 95,83% a 25,0 ppm, ao ser incorporada à dieta artificial para *Spodoptera frugiperda* (Lepdoptera: Noctuidae).²⁶

Vários são os trabalhos descritos na literatura em que se demonstram as atividades inseticida e antialimentar do limonoide cedrelona (5) sobre diversas espécies de lepdópteros.²⁷

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, Capes e FAPESP pelas bolsas e apoios financeiros.

Tabela 2. Dados de RMN ¹H (400 MHz) e ¹³C (100 MHz) de 4 (CDCl₃)*

C/H	δ _H	δ _C	HMBC
1	6,55 (dl, J=12,1 Hz)	153,3	H-19
2	6,01 (dl, J=12,1 Hz)	122,4	
3		166,4	H-1
4		83,7	H-28, H-29
5	2,56 (dd, J=14,2 e 4,6 Hz)	56,6	H-28, H-29, H-19, H-6β, H-1
6α	2,44 (dd, J=14,2 e 4,6 Hz)	38,9	
6β	3,01 (tl, J=14,2 Hz)		
7		205,8	
8		51,8	H-30
9	2,15 (sl)	49,5	H-30, H-19, H-1
10		43,8	H-19, H-9
11	5,71 (dd, J=6,1 e 2,2 Hz)	68,3	
12	1,82 (d, J=6,1 Hz)	40,8	H-18
13		36,3	H-18
14		63,9	H-18, H-30
15	3,74 (s)	53,55	
16		166,2	H-15
17	5,45 (s)	78,0	H-18, H-12
18	1,08 (s)	20,3	H-17
19	1,60 (s)	17,9	H-9
20		119,5	H-17
21	7,40-7,42 m	141,1	H-17
22	6,35 (s)	109,6	H-17
23	7,40-7,42 m	143,3	
28	1,45 (s)	31,8	H-29
29	1,53 (s)	26,3	H-28
30	1,50 (s)	19,4	H-9
Oac	2,19 (s)	21,4	
		169,9	

* Espectros de 2D ¹H-¹H-Cosy e ¹H-¹³C-HSQC também foram utilizados na atribuição dos deslocamentos químicos.

REFERÊNCIAS

- Klocke, J. A. Em *Allelochemicals: Role in agriculture and forestry*; Waller, G. R., ed.; ACS Symp. Ser. 330, Amer. Chem. Soc.: Washington, DC, 1987, p. 396-415.
- Martinez, S. S.; *O Nim – Azadirachta indica: Natureza, usos múltiplos, produção*, Instituto Agronômico do Paraná, Londrina, 2002.
- Bogorni, P. C.; Vendramim, J. D.; *Neotrop. Entomol.* **2003**, *32*, 665.
- Nakatani, M.; Iwashita, T.; Naoki, H.; Hase, T.; *Phytochemistry* **1985**, *24*, 195; Nakatani, M.; James, J. C.; Nakanishi, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1228.
- Ramírez, M. C.; Toscano, R. A.; Arnason, J.; Omar, S.; Cerda-García-Rojas, C. M.; Mata, R.; *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5085.
- Mikolajczak, K. L.; Reed, D. K.; *J. Chem. Ecol.* **1987**, *13*, 99.
- Mikolajczak, K. L.; Zilkowski, B. W.; Bartelt, R. J.; *J. Chem. Ecol.* **1989**, *15*, 121; Rodríguez, H. C.; Vendramim, J. D.; *Man. Integ. Pragas* **1996**, *42*, 14; Rodríguez, H. C.; Vendramim, J. D.; *Rev. Agric.* **1997**, *72*, 305; Roel, A. R.; Vendramim, J. D.; Frighetto, R. T. S.; Frighetto, N.; *Bragantia* **2000**, *59*, 53; Wheeler, D. A.; Isman, M. B.; Sanchez-Vindas, P. E.; Arnason, J. T.; *Biochem. Syst. Ecol.* **2001**, *29*, 347; Wheeler, D. A.; Isman, M. B.; *Entomol. Exp. Appl.* **2001**, *98*, 9; Bogorni, P. C.; Vendramim, J. D.; *Neotrop. Entomol.* **2005**, *34*, 311.
- Matos, A. P.; Nebo, L.; Batista-Pereira, L. G.; Vieira, P. C.; Fernandes, J. B.; Da Silva, M. F. G. F.; Rodriguez, R. R.; *Bioassay* **2006**, *1/X*, 7.
- Kubo, I.; Klocke, J. A.; *Experientia* **1982**, *64*, 281.
- Simmonds, M. S. J.; Stevenson, P. C.; Porter, E. A.; Veitch, N. C.; *J. Nat. Prod.* **2001**, *64*, 1117.
- Rodríguez, B.; Caballero, C.; Ortego, F.; Castañera, P.; *J. Nat. Prod.* **2003**, *66*, 452.
- Pott, A.; Pott, V.; *Plantas do Pantanal*, Empresa Brasileira Agropecuária: Brasília, 1994, p. 204.
- Garcez, F. R.; Garcez, W. S.; Tsutsumi, M. T.; Roque, N. F.; *Phytochemistry* **1997**, *45*, 141; Garcez, F. R.; Garcez, W. S.; Roque, N. F.; Castellano, E. E.; Zuckerman-Schpector, J.; *Phytochemistry* **2000**, *55*, 733.
- Tanzubil, P. B.; McCaffery, A. R.; *Crop Prot.* **1990**, *9*, 383.
- Garcez, F. R.; Garcez, W. S.; Tsutsumi, M. T.; Roque, N. F.; *Phytochemistry* **1997**, *45*, 141.
- Berdegú, M.; White, K. K.; Trumble, J. T.; *Environ. Entomol.* **1997**, *26*, 912.
- Yajima, T.; Munakara, K.; *Agric. Biol. Chem.* **1979**, *43*, 1701.
- Müller, A. H.; Degáspari, L. R. O.; Vieira, P. C.; Silva, M. F. G. F. da; Fernandes, J. B.; Pirani, J. R.; *Phytochemistry* **1993**, *34*, 585.
- Müller, A. H.; Vieira, P. C.; Silva, M. F. G. F. da; Fernandes, J. B.; *Phytochemistry* **1995**, *40*, 1797; Kong, L. Y.; Min, Z. D.; Li, X.; Zhu, T. R.; *Phytochemistry* **1996**, *41*, 1423; Goulart, M. O. I.; Sant'ana, A. E. G.; Lima, R. A.; Cavalcante, S. H.; *Quim. Nova* **1993**, *16*, 95; Sakakibara, J.; Kaya, T.; Fukuda, H.; Ohki, T.; *Phytochemistry* **1983**, *22*, 2553.
- Mitsuo, K.; Maejima, M.; Fukaya, Y. H.; Takeya, K.; *Phytochemistry* **2004**, *65*, 3075.
- Luo, X.; Wu, S.; Ma, Y.; Wu, D.; *J. Nat. Prod.* **2000**, *63*, 947.
- Paula, J. R. de; Vieira, I. J. C.; Silva, M. F. G. F. da; Rodrigues, F. E.; Fernandes, J. B.; Vieira, P. C.; Pinheiro, A. L.; Vilela, E. F.; *Phytochemistry* **1997**, *44*, 1449.
- Kadota, S.; Marpaung, L.; Kikuchi, T.; Ekimoto, H.; *Chem. Pharm. Bull.* **1990**, *38*, 639.
- Céspedes, C. L.; Calderón, J. S.; King-Díaz, B.; Lotina-Hennsen, B.; *J. Agric. Food Chem.* **1998**, *46*, 2810.
- Abdelgaleil, S. A. M.; Nakatani, M.; *J. Appl. Entomol.* **2003**, *127*, 236.
- Céspedes, C. L.; Calderón, J. S.; Lina, L.; Aranda, E.; *J. Agric. Food Chem.* **2000**, *48*, 1903.
- Suresh, G.; Gopalakrishnan, G.; Wesley, S. D.; Singh, N. D. P.; Malathi, R.; Rajan, S. S.; *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 4484; Koul, O.; Isman, M. B.; *Entomol. Exp. Appl.* **1992**, *64*, 281; Arnason, J. T.; Philogéne, B. J. R.; Donskov, N.; Kubo, I.; *Entomol. Exp. Appl.* **1987**, *43*, 221; Kubo, I.; Klocke, J. A. Em *Natural Resistance of Plants to Pests*; Green, M. B.; P. A. Hedin, P. A., eds.; ACS Symp. Ser. 296, Amer. Chem. Soc.: Washington, DC, 1986, p. 206-219.