

A meus pais

A Antonio e a Simone.

Trabalho orientado pelo Prof. Dr. JAYR DE PAIVA CAMPELLO

Meus sinceros agradecimentos ao Prof. Dr.
Jayr de Paiva Campello pela sua valiosa
colaboração na realização do presente tra
balho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Giuseppe Cilento, Diretor do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas pelas facilidades de trabalho que nos concedeu.

Ao Dr. Ralph J.G. Hertel, Professor da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras da Universidade Federal do Paraná, pela classificação botânica do Schinus terebenthifolius Raddi.

Ao colegas de trabalho pela colaboração e estímulo.

Aos funcionários do Instituto de Química por auxílios prestados nas mais diversas tarefas.

Um agradecimento especial cabe ao Prof. Dr. Ernest Wenkert por sua colaboração na obtenção de espectros de ressonância magnética protônica e de massa obtidos no Departamento de Química da Rice University.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo auxílio concedido.

ÍNDICE

	Página
1. Introdução	1
2. Revisão bibliográfica.....	3
3. Parte descritiva da planta	8
4. Parte experimental	10
4.1. Materiais e métodos	10
4.2. Coleta da matéria prima	12
4.3. Extração das fôlhas	13
4.4. Fracionamento do extrato bruto das fôlhas	13
4.5. Isolamento dos constituintes das fôlhas	14
4.5.a Material ácido das fôlhas	14
4.5.b Material neutro das fôlhas	14
4.6. Extração da casca	15
4.7. Fracionamento do extrato bruto da casca	16
4.8. Isolamento dos constituintes da casca	17
4.8.a Fração benzênica da casca	17
4.8.b Fração de acetato de etila	18
4.9. Reações e constantes físicas dos compostos isolados	18
5. Discussão	29
5.1. Determinações estruturais	29
5.2. Considerações quimiotaxonômicas	54
6. Conclusões	56
7. Resumo	57
8. Bibliografia	58
9. Espectros	62

1. INTRODUÇÃO

A obtenção de substâncias de aplicação imediata tais como essências, óleos e compostos farmacologicamente ativos foi certamente a meta inicial da química dos Produtos Naturais.

Atualmente esse ramo da química adquiriu novos horizontes : não somente se dedica a substâncias que tenham efeitos biológicos como também à descoberta de novos compostos e a sua localização nas diversas partes da planta como um meio de identificação do gênero ou família.

À primeira vista parece que houve uma evolução nesse campo afastando-se para uma área puramente acadêmica sem ter uma aplicação imediata. Isto porém não espelha a realidade pois a descoberta de um novo composto pode servir de base para a obtenção de produtos biologicamente ativos.

Um caso típico, foi a descoberta de grandes quantidades de Diosgenina, na Discorea composita e Discorea macrostachya (cabeça de negro) que tornou possível a produção de testosterona e estrogena (hormônios sexuais masculinos e femininos) em escala industrial¹.

Um estudo que vem sendo realizado desde o início do século , embora superficialmente , é o do gênero Schinus, visando a obtenção de taninos e óleos.

Em 1962 Kaistha^{2 3} teve sua atenção despertada pelo fato de que os frutos do Schinus terebenthifolius exercercerem ação para-

lizante sôbre as aves após ingestão. Devido a este fato o autor decidiu realizar um estudo fitoquímico destes frutos, que culminou com o isolamento de novos compostos que não tinham porém o efeito biológico esperado.

O objetivo do presente trabalho foi o de determinar o mais detalhadamente possível a composição química da casca e das fôlhas do Schinus terebenthifolius, visando o isolamento e a determinação da estrutura de terpenos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O interêsse pelo estudo do gênero Schinus foi despertado pela atividade farmacológica de certas espécies. No Brasil a resina do Schinus polígamus vem sendo utilizada na cura da doença causada pela Dermatobia hominis⁴.

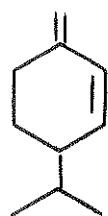
Na Argentina o Schinus areira, conhecido como "aquaribay" , "molle", "terebinto" ou "pimiento", é utilizado para curas de bronquites e as vezes como substituto da pimenta do reino (Piper Nigrum)⁵.

No Peru a fruta do Schinus molle é utilizada pelos índios na obtenção de uma bebida contendo 5% de álcool⁶.

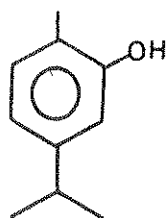
Em 1909 Óleos exudados de vários Schinus foram estudados nos laboratórios Schimmel & Co, tendo seus pesquisadores concluído que esses óleos eram ricos em felandreno⁷.

Cremonini^{8,9} isolou do extrato etéreo do Schinus molle vários terpenos: β -felandreno(1), pineno (2), trans-terpino(3), e carvacrol(4). O mesmo autor também constatou a presença de glicosídeos ao tratar os frutos com solução de Fehling a quente. Esse fato poderia servir para detectar a adulteração da pimenta do reino (Piper nigrum) a qual não contém açúcares.

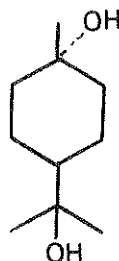
Posteriormente Graziano⁵ e colaboradores estudaram o extrato etanólico das folhas do Schinus molle e isolaram três glicosídeos: rutina(5), quercitrina(quercetina-3-l-ramnosídio) (6) e isoquercitrina(quercetina-3-glucosídio) (7).



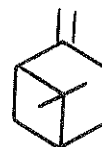
(1)



(2)

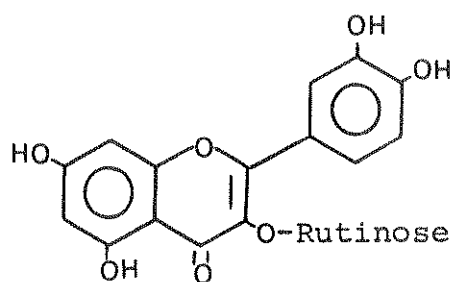


(3)

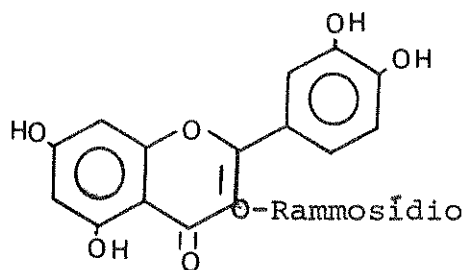


(4)

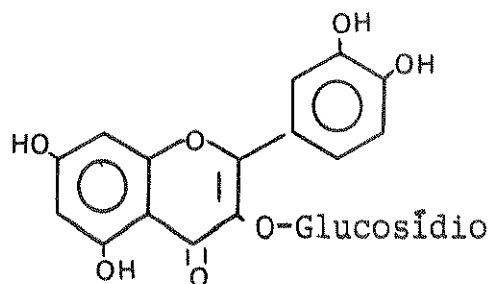
Visando uma nova fonte de taninos Primo¹⁰, realizou um estudo estatístico em várias plantas brasileiras e constatou que a casca do Schinus terebenthifolius continha 8,8% de taninos.



(5)



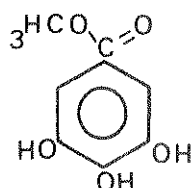
(6)



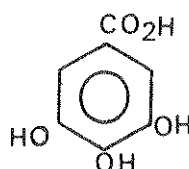
(7)

Stather¹¹ também realizou um estudo semelhante em plantas tropicais constatando a presença de 23% de taninos na casca do Schinus molle.

Mais recentemente, Graziano e Ferrari¹² obtiveram o extrato etanólico das folhas do Schinus lentiscifolius; o extrato bruto obtido foi novamente extraído com éter e acetato de etila. O extrato etéreo forneceu galacina (galiato de metila) (8) e ácido gálico (9).



(8)



(9)

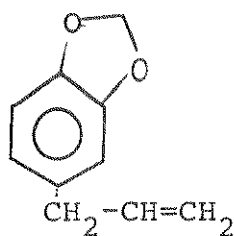
O extrato de acetato de etila forneceu flavonoides que foram isolados utilizando-se cromatografia preparativa em camada delgada. Os compostos isolados foram identificados como sendo rutina, e l-quercetina-3-rutimosídeo.

Num estudo sobre óleos essenciais de plantas argentinas foi encontrado safrola (10) no Schinus weinmaniaefolius¹³.

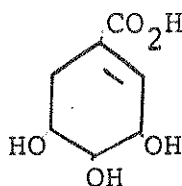
Plouvier¹⁴ fez um levantamento da existência de ácido quínico e chiquímico em algumas Anacardiaceae encontrando ácido chiquímico

(11) nas folhas do Schinus dependens e do Schinus latifolius.

Kaistha e Kier² estudaram os frutos do Schinus terebenthifolius com o intuito de isolarem o princípio responsável pela ação paralizante sobre as aves após ingestão dos mesmos. Os autores isolaram dois triterpenos tetracíclicos que não tinham a ação farmacológica mencionada.



(10)

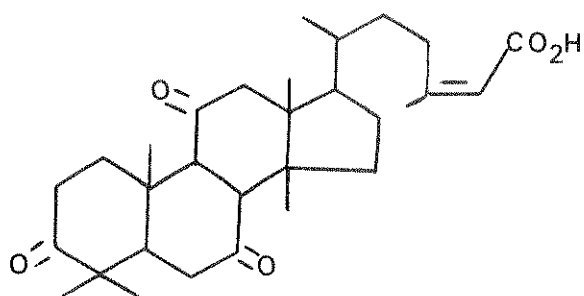


(11)

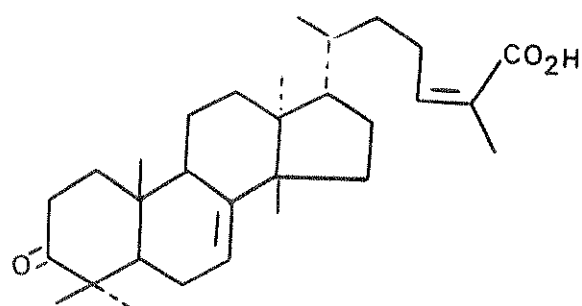
O extrato hexânico dos frutos forneceu uma substância cristalina, denominada terebintona, de fórmula molecular $C_{30}H_{46}O_3$, obtida através de análise elementar. Após um estudo minucioso os autores propuseram a estrutura (12). Entretanto, Kier, Lehn e Ourisson¹⁵, realizando um estudo por ressonância magnética protônica verificaram que o composto em pauta era o ácido masticadienônico (13), composto que já havia sido isolado por Barton e Seoane¹⁶ de uma Anacardiaceae europeia, Pistacia lentiscus L.

Kaistha e Kier³ num trabalho posterior, tentaram identificar o segundo triterpeno tetracíclico, isolado do extrato etéreo dos frutos, o qual foi denominado de schinol. Esse composto apresentou um espectro de absorção no infravermelho com características

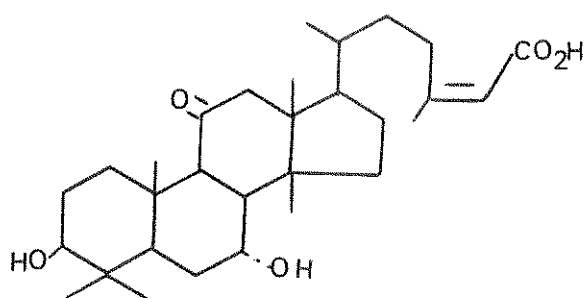
semelhantes às da terebintona. Após uma análise detalhada do seu comportamento químico os autores sugeriram a estrutura (14). Porém Kier, Lehn e Ourisson¹⁵ concluíram, baseados no seu espectro de ressonância magnética protônica, que o schinol era o álcool 3- α -derivado do ácido masticadienônico (15).



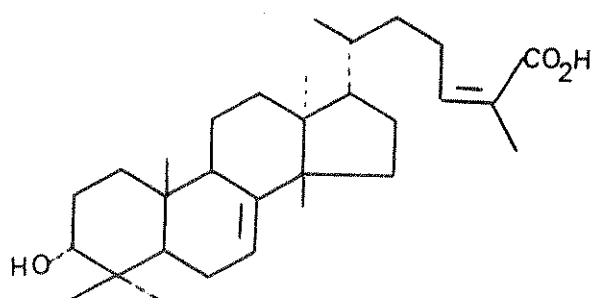
(12)



(13)



(14)



(15)

3. PARTE DESCRITIVA DA PLANTA

O Schinus terebentifolius R. é uma Dicotiledoneae que pertence à família Anacardiaceae, uma das famílias da ordem Sapindales da divisão Angiosperma¹⁷.

O Schinus terebenthifolius R. (aroeira vermelha) é um arbusto de 2 a 3 metros de altura o qual fornece madeira parda, pesada e bastante resistente, muito usada para esteios, moirões e lenha. Sua casca tem efeitos febrífugos e depurativos, é também muito utilizada no curtimento de couro e no fortalecimento de redes de pesca. Obtinha-se antigamente, da casca, uma resina terebintácea chamada de "azeite de aroeira" que era utilizada para curar doenças da córnea.

As folhas são nocivas para o gado, possuem entretanto, aplicações medicinais como: antireumáticas e remédio para a cura de úlceras e feridas.

Os frutos têm propriedades diuréticas e a essência extraída das sementes tem mesma aplicação que a terebentina.

Apesar da sua atividade farmacológica, a aroeira, não deve ser empregada indiscriminadamente porque é uma espécie tóxica podendo provocar reações alérgicas.

O Schinus terebenthifolius foi introduzido na Europa, onde é cultivado como espécie ornamental e é adotado na arborização de parques e avenidas de quase todas as cidades da Côte d'Azur e Riviera liguriana.

No Brasil encontramos a "aroeira" em Minas Gerais e da Bahia

até o Rio Grande do Sul.

A "aroeira" é conhecida no Paraguai como "aguarã-mi-ybã, na Argentina "molle a curtir" e na França "poivrier d'Amérique à feuilles de terebinthe"¹⁸.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Materiais e métodos

a. Para a cromatografia em coluna foi utilizado sílica gel (0,05 - 0,2 mm) ou Óxido de alumínio neutro atividade I da Merk A. G., Darmstadt, Alemanha. As dimensões das colunas de vidro varia vam de acôrdo com a quantidade de material utilizado.

b. Para cromatografia em camada delgada foi utilizado sílica gel G ou sílica fluorescente PF 254 da Merk A.G. suspensa em água destilada e distribuída em camada de 0,25 ou 1,00 mm sôbre placas de vidro de 20 x 20 cm, 10 x 20 cm ou 5 x 20 cm utilizando um apa relho da Quickfit. As cromatografias foram reveladas utilizando-se uma lâmpada ultravioleta em 254 e 366 nm ou com iodo ressublimado. Em alguns casos onde foi utilizado cromatografia em camada delgada com sílica impregnada de nitrato de prata, a revelação foi feita vaporizando-se as placas com sulfato de cêrio, seguido de um aquecimento a 100 - 110° por 4 minutos.

c. Foram utilizados solventes das marcas Baker, Fisher, Rhodia, Carlo Erba, e Kikion. Em geral todos solventes eram redisti lados em nossos laboratórios.

d. Foram utilizados reagentes analíticamente puros das mar cas Baker, Fisher, Merk, Aldrich, Carlo Erba e em outros casos Ki kion e Rhodia.

e. Os espectros de absorção no infravermelho foram feitos em pastilhas de KBr contendo 1% de amostra ou em filme sôbre placas

de KBr ou NaCl, utilizando um instrumento Perkin-Elmer modelo 337.

f. Os espectros de absorção no ultravioleta foram feitos em e tanol ou clorofórmio, utilizando um instrumento Zeiss modelo DMR 21.

g. Os espectros de ressonância magnética protônica foram obtidos à temperatura ambiente em instrumentos da Varian Associates modelos T-60, HA-100 ou HR-220. Para a obtenção destes espectros foram utilizados como solventes deuteroclorofórmio, deuteropiridina ou deuteroacetona e tetrametilsilano como padrão interno. Os espectros de ressonância magnética protônica em 100 e 200 MHz foram obtidos por gentileza do Prof. Ernest Wenkert (Rice University, U.S.A.).

h. Os espectros de massa assim como alguns pêsos moleculares das substâncias isoladas foram obtidos em espectrômetro modelos : CH-7 da Varian, 1015 S/L da Finnigan, MS-9 da Associated Electrical Industries Ltd. , 21-110 da Consolidated Electrodynamics Corp. Os espectros de massa em espectrômetro MS-9, CH-7 e 21-110 foram obtidos por gentileza do Prof. Ernest Wenkert (Rice University, U.S.A.).

i. As rotações ópticas foram obtidas em um polarímetro com escala circular de 360° (precisão 0,010) ou em um polarímetro fotoelétrico (precisão 0,005°) da Carl Zeiss, usando clorofórmio como solvente.

j. Os pontos de fusão foram determinados em placa de aquecimento, segundo Kofler instalada em um microscópio modelo Thermopan (C. Reichert Optische Werke A.G.) e não sofreram correções.

k. As análises elementares foram realizadas pelo Midwes Microu

lab Ltd. e Alfred Bernhardt Mikroanalytisches Laboratorium.

1. Foram adotados os seguintes critérios de pureza:

- nitidez de ponto de fusão (1 a 2 graus de intervalo).
- mancha única em cromatografia de camada delgada de sílica e sílica impregnada de nitrato de prata (10%), utilizando vários solventes.

m. Foram feitas comparações diretas entre substâncias puras através de:

- determinação de ponto de fusão misto.
- espectro de absorção no infravermelho.
- cromatografia em camada delgada de sílica e sílica impregnada de nitrato de prata (10%) em vários solventes.

n. As colunas cromatográficas foram preparadas suspendendo-se o adsorvente em solvente apropriado e introduzindo a suspensão na coluna deixando o solvente correr até sedimentação completa do adsorvente. O material a ser cromatografado era introduzido na coluna, misturado com sílica ou então era dissolvido em quantidade adequada de eluente inicial. As dimensões da coluna variavam de acordo com a quantidade de material.

o. As frações foram controladas pelo seu peso e por cromatografia em camada delgada. As frações idênticas, verificadas por cromatografia em camada delgada, eram combinadas.

4.2. Coleta da Matéria-Prima

A casca e as folhas do Schinus terebenthifolius foram coletadas em Curitiba, Estado do Paraná. A secagem do material processada

sou-se inicialmente ao ar livre e depois em estufa a 40°.

4.3. Extração das Fôlhas

As fôlhas foram trituradas em moinho tipo Wiley e a seguir foram extraídas com benzeno em um extrator tipo Soxhlet por 24 horas. O solvente foi destilado a vácuo em evaporador rotativo. O resíduo (210,22 g) foi denominado de extrato bruto da fôlha (6,6% do peso da fôlha).

4.4 Fracionamento do Extrato Bruto das Fôlhas

O extrato bruto das fôlhas foi fracionado segundo a técnica de von Rudloff¹⁹ e Rowe²⁰ a qual foi ligeiramente modificada por Campello²¹.

O extrato bruto (210,22 g) foi dissolvido em 3 l de hexano, adicionando-se em seguida uma solução de hidróxido de potássio a 5% (4 litros), à temperatura ambiente, sob agitação contínua. As fases foram separadas e o material neutro (fase de hexano) foi lavado com água destilada até pH 7, a solução foi secada adicionando-se sulfato de sódio anidro. A solução foi então filtrada e o solvente evaporado a vácuo em evaporador rotativo fornecendo um resíduo que pesou 89,40 g (2,8% do peso da fôlha), o qual foi denominado de fração neutra (F_N).

A solução alcalina do extrato bruto foi acidificada com HCl 1N até pH 2-3 e extraída com clorofórmio. A solução de clorofórmio foi lavada até pH neutro e secada com sulfato de sódio anidro. A evaporação do solvente a vácuo forneceu 30,33 g de material que foi denominado de fração ácida (0,99% do peso da fôlha) (Tabela I).

4.5. Isolamento dos Constituintes das Fôlhas

a. Material ácido das fôlhas

A fração ácida (30,33 g) foi submetida a cromatografia em coluna(ϕ i= 6,5 cm) de sílica gel (1000g). A coluna foi eluida com êter de petróleo-éter 10%, 20% e 50%, êter, acetato de etila e acetona. Foram coletadas 191 frações de 150 ml que foram evaporadas em evaporador rotativo. Foi recuperado 22,05 g de material ou seja 72,70% do material de partida. As frações 91/92 (1,91 g), 93/99 (8,64 g), 100/117 (3,59), após várias recristalizações de acetona forneceram substâncias de ponto de fusão 270° (0,06 g), 178-179° (2,0 g) e 130° (0,73 g respectivamente as quais foram denominadas de STF_A 92, STF_A 99 e STF_A 117. As demais frações não forneceram substâncias puras (Tabela II).

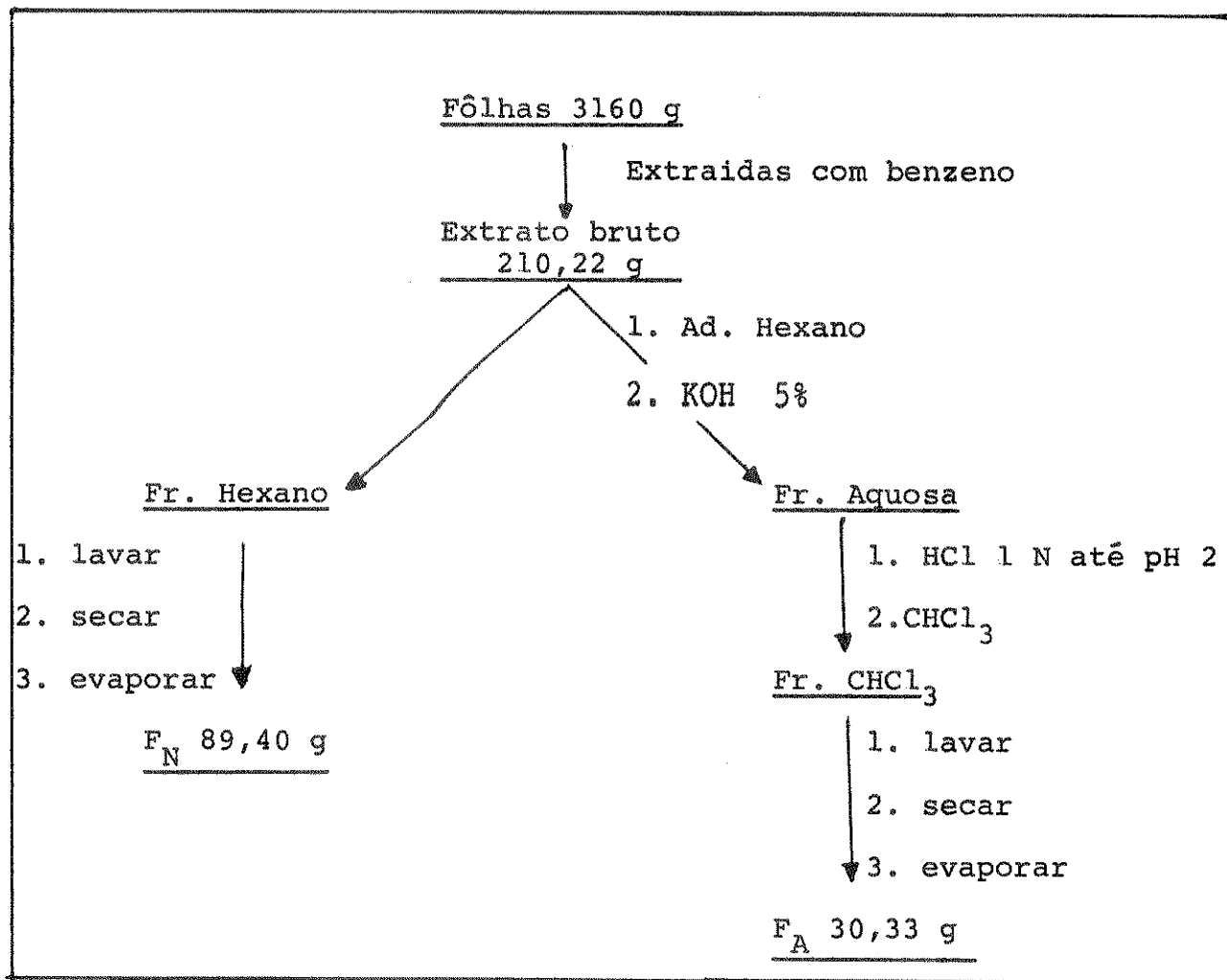
b. Material neutro das fôlhas

A fração neutra (89,40 g) foi submetida a cromatografia em coluna(ϕ i= 6,5 cm) de sílica gel (1000g). Para a eluição foi utilizado hexano, hexano-benzeno, benzeno, benzeno-éter e acetato de etila. Foram coletadas 120 frações de 150 ml as quais foram evaporadas a vácuo em evaporador rotativo. Foi recuperado 67,08 g ou seja 75% do material de partida.

As frações combinadas 1/5 (13,60 g), 59/63 (9,25 g), 68/78 (3,87 g) após várias recristalizações forneceram substâncias de ponto de fusão 65° (7,31 g), 180° (0,28 g), 135-136° (0,50 g) respectivamente as quais foram denominadas STF_N 5, STF_N 63 e STF_N 78. As demais frações não forneceram substâncias puras (Tabela III).

TABELA I

FRACIONAMENTO DO EXTRATO BRUTO DA FÔLHAS



4.6. Extração da Casca

A casca foi reduzida a serragem em moinho tipo Wiley. A extração da casca moída foi feita com benzeno em extrator do tipo Soxhlet durante um período de 24 horas. A evaporação a vácuo do solvente em evaporador rotativo forneceu 183 g (3,7% da casca) de um

TABELA II

CROMATOGRAFIA EM COLUNA DE SÍLICA GEL DO
MATERIAL ÁCIDO DA FOLHA (30,33 g)

Frações	Solvente	Frações combinadas	Compostos isolados	Pêso
1 a 75	Êter de Petróleo	1 a 10	-	1,38
		11 a 36	-	0,39
		37 a 75	-	1,07
76 a 90	E.de Petr.- Êter 20%	76 a 83	-	0,20
		84 a 87	-	0,21
		88 a 90	-	0,05
91 a 117	Ê.de Petr.-Êter 50%	91 a 92	STF _A 92	1,91
		93 a 99	STF _A 99	8,64
		100 a 117	STF _A 117	3,59
117 a 139	Êter	118 a 128	-	1,92
		129 a 139	-	0,32
140 a 151	Acetato de Etila	140 a 151	-	1,77
152 a 191	Acetona	152 a 191	-	1,60
				22,05

Óleo claro de aspecto resinoso (Extrato bruto da casca).

4.7. Fracionamento do Extrato Bruto da Casca

O extrato bruto da casca (183 g) foi dissolvido em 200 ml de benzeno e fracionado em coluna de sílica gel (1000 g). A colu-

TABELA III

CROMATOGRAFIA EM COLUNA DE SÍLICA GEL DO
MATERIAL NEUTRO DA FÔLHA (89,40 g)

Frações	Solvente	Frações combinadas	Compostos isolados	Pêso (g)
1 a 34	Hexano	1 a 5	STF _N 5	13,60
		6 a 10	-	0,55
		13 a 34	-	0,61
35 a 58	Hexano-Benzeno 20%	35 a 39	-	1,73
		40 a 49	-	5,46
		50 a 58	-	3,18
59 a 86	Benzeno	59 a 63	-	9,25
		64 a 67	-	9,27
		68 a 78	STF _N 78	3,87
		79 a 86	-	0,71
87 a 98	Benzeno-Éter 20%	87 a 98	-	10,86
99 a 120	Acetato de etila	99 a 120	-	8,00
				67,08

na foi então eluida seletivamente com benzeno e acetato de etila. Foram obtidas duas frações: fração benzênica (95,25 g) e fração de acetato de etila (45,30 g).

4.8. Isolamento dos Constituintes da Casca

a. Fração benzênica

A fração benzênica (95,25 g) foi submetida a cromatografia em coluna (ϕ i= 7 cm, h=1,2 m) de sílica gel (1200 g). A coluna foi

eluida com hexano-benzeno 25% e 50%, benzeno, diclorometano e acetato de etila. Foram coletadas 152 frações de 500 ml que foram e vaporadas a vácuo em evaporador rotativo, recuperando-se 76% do material inicial. As frações combinadas 9/11 (40,03 g), 13/29 (19,10 g) e 30/44 (0,87 g) foram denominadas CsST 11, CsST 29 e CsST 44 respectivamente. Pela cristalização fracionada da fração CsST 11 obtivemos o composto CsST 11(a), cristalino, e um material oleoso que denominamos CsST 11(b). As demais frações não forneceram substâncias puras (Tabela IV).

b. Fração de acetato de etila

A fração de acetato de etila (45,30 g) foi submetida a cromatografia em coluna ($\phi_i = 6$ cm) de sílica gel (1000g). A coluna foi eluida com hexano benzeno 50%, benzeno, diclorometano, clorofórmio e acetato de etila. Foram coletadas 120 frações de 500 ml que foram evaporadas a vácuo em evaporador rotativo, recuperando-se 57 % do material inicial. As frações combinadas 22/26 (0,85 g), 27/38 (12,76 g), 60/66 (2,61 g), 74/86 (2,16 g) e 87/97 (1,56 g) após várias recristalizações foram denominadas CsST 26 (0,25 g), CsST 38 (5,50 g), CsST 66 (1,61 g), CsST 86 (0,30 g) e CsST 97 (0,23 g). As demais frações não forneceram substâncias puras (Tabela V).

4.9. Reações e Constantes Físicas dos Compostos Isolados

STF_A 92

Ponto de fusão: 270°; espectro de absorção no infravermelho :

TABELA IV

CROMATOGRAFIA EM COLUNA DE SÍLICA DA
FRAÇÃO BENZÊNICA (95,25 g)

Frações	Solvente	Frações combinadas	Compostos isolados	Pêso (g)
1 a 99	Hexano-Benzeno 25%	1 a 8	-	0,35
		9 a 11	CsST 11	40,03
		12 a 15	-	3,50
		16 a 29	CsST 29	19,10
		30 a 44	CsST 44	0,87
		45 a 49	-	0,24
		50 a 57	-	0,12
		58 a 66	-	1,53
		67 a 82	-	1,51
		83 a 90	-	0,23
		91 a 99	-	0,62
100 a 126	Hexano-Benzeno 50%	100 a 111	-	0,66
		111 a 126	-	0,32
127 a 141	Benzeno	127 a 133	-	0,42
		133 a 141	-	0,50
142 a 147	Diclorometano	142 a 147	-	0,89
148 a 152	Acetato de Etila	149 a 152	-	1,63
				72,52

TABELA V

CROMATOGRAFIA EM COLUNA DE SÍLICA GEL DA FRAÇÃO
DE ACETATO DE ETILA DA CASCA (45,30 g)

Frações	Solvente	Frações combinadas	Compostos isolados	Pêso (g)
1 a 66	Hexano-Benzeno 50%	1 a 21	-	0,29
		22 a 26	CsST 26	0,85
		27 a 38	CsST 38	12,76
		39 a 48	-	0,35
		49 a 59	-	1,02
		60 a 66	CsST 66	2,61
67 a 86	Benzeno	67 a 73	-	1,95
		74 a 86	CsST 86	2,16
87 a 102	Diclorometano	87 a 97	CsST 97	1,56
		98 a 108	-	0,58
103 a 120	Clorofôrmio	109 a 115	-	1,40
		116 a 120	-	0,73
				26,28

I, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}) 3500-2500, 1690, 1715, 1380 e 1375; espectro de absorção no ultravioleta: $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 210 nm, $\epsilon_{\text{max}}^{25}$; espectro de ressonância magnética protônica: II, δ (220 MHz, CDCl_3) 0,88 (s, 3H), 1,0 (d, J=5Hz 3H), 1,04 (s, 3H), 1,05 (d, J=5 Hz, 3H), 1,11 (s, 3H), 1,25 (s, 6H), 2,7 (m, 2H), 5,3 (m, 1H); espectro de massa: III, M^+ em m/e 454,3485 (calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_3$: 454,3447).

STF_A 99

Ponto de fusão: 178-180°; rotação óptica: $[\alpha]_D^{25}$ - 73,4 (c=1, CHCl_3); espectro de absorção no infravermelho: IV, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}) 3500 - 2500, 1690, 1710, 1645, 1380 e 1375, 1215 e 1195; espectro de absorção no ultravioleta: $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 206,15nm, ϵ_{max} 7100; espectro de ressonância magnética protônica: V, δ (220 MHz, CDCl_3) 0,80 (s, 3H), 0,88 (d, J=5 Hz, 3H), 0,99 (s, 6H), 1,04 (s, 3H), 1,11 (s, 3H), 1,90 (s, 3H), 5,28 (s, 1H), 6,07 (t, J=7 Hz, 1H), espectro de massa: VI, M^+ em m/e 454,3459 (calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_3$: 454,3447).

STF_A 117

Ponto de fusão: 147°; rotação óptica: $[\alpha]_D^{26}$ - 42 (c=1,4, CHCl_3 -MeOH 1:1); espectro de absorção no infravermelho: VII, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}) 3500-2500, 3450, 1700, 1645, 1380 e 1375, 1215 e 1195; espectro de absorção no ultravioleta: $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 207nm, ϵ_{max} 6900; espectro de ressonância magnética protônica: VIII, δ (220 MHz, Piridina d-5) 0,78 (s, 3H); 0,86 (s, 3H); 0,92 (d, J=5 Hz, 3H); 0,95 (s, 3H), 1,02 (s, 3H), 1,12 (s, 3H), 2,08 (s, 3H), 3,62 (s, 1H), 5,30 (s, 1H), 5,90 (t, J=7 Hz, 1H); δ (220 MHz, CDCl_3) 0,77 (s, 3H), 0,82 (s, 3H), 0,91 (s, 3H), 0,92 (d, J=5 Hz, 3H), 0,93 (s, 3H), 0,97 (s, 3H), 1,91 (s, 3H), 3,47

(s, 3H), 5,23(m, 1H), 6,11 (m, 1H); espectro de massa: IX, M^+ em m/e 456,3681 (calculado para $C_{30}H_{48}O_3$: 456,3603).

STF_N 5

Ponto de fusão: 65º; espectro de absorção no infravermelho: $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}) 2950, 2870, 1500, 1400, 720; espectro de ressonância magnética protônica: XI, δ (60 MHz, CCl_4) 1,3 (s); espectro de massa: XII M^+ em m/e 422.

STF_N 63

Ponto de fusão: 180º; rotação óptica: $[\alpha]_D^{25} + 79$ ($c=2$, CHCl_3); espectro de ressonância magnética protônica: XIV, δ (220 MHz, CDCl_3) 0,79 (s, 6H), 0,92 (d, $J=6$ Hz, 3H) 0,95 (s, 3H), 1,00 (s, 3H), 1,01 (d, $J=6$ Hz, 3H), 1,06 (s, 3H), 3,20 (dd, $J=10$ e 6 Hz, 1H), 5,10 (m, 1H); espectro de absorção no infravermelho: XIII, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}) 3450 2950, 2870, 1480, 1380 e 1375, 1215 e 1195, 1042; espectro de massa: XV, M^+ em m/e 426.

Obtenção do acetato:

Foram dissolvidos 50 mg de STF_N 63 em 0,5 ml de piridina adicionando-se a seguir 2 ml de uma solução de anidrido acético-piridina 1:1. A solução foi deixada à temperatura ambiente por 48 horas. O excesso de anidrido acético foi hidrolisado adicionando-se 6 ml de água destilada. A solução foi extraída com clorofórmio por três vezes. As frações combinadas foram lavadas com uma solução de ácido clorídrico 1 N para eliminar piridina. A solução foi secada com sul

fato de sódio anidro e então evaporada a vácuo em evaporador rotativo. O resíduo foi cristalizado de éter-metanol. Ponto de fusão: 223-225º; rotação óptica: $[\alpha]_D^{25} +72$ ($c=2$, CHCl_3); espectro de absorção no infravermelho: XVI, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}) 2950, 1750, 1470, 1380 e 1275, 1250; espectro de ressonância magnética protônica: XVII, δ (60 MHz, CCl_4) 0,79 (s, 3H), 0,89 (d, $J=6$ Hz, 3H), 0,86 (s, 3H), 0,90 (s, 3H), 0,93 (s, 3H), 0,99 (d, $J=6$ Hz, 3H), 1,00 (s, 3H), 1,03 (s, 3H), 2,00 (s, 3H), 4,40 (m, 1H), 5,07 (m, 1H); espectro de massa: XVIII, M^+ em m/e 468.

STF_N 78

Ponto de fusão: 135-136º; espectro de absorção no infravermelho. XIX, (KBr).

CsST 11(a)

Ponto de fusão: 240º; rotação óptica: $[\alpha]_D^{25} -47,5$ ($c=1$, CHCl_3)
espectro de absorção no infravermelho: XX, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}) 3050, 2950, 2870, 1710, 1475, 1380 e 1390; espectro de ressonância magnética protônica: XXI, δ (220 MHz, CDCl_3) 0,89 (d, $J=6$ Hz, 3H), 0,93 (s, 3H), 0,99 (s, 3H), 2,74 (sex., $J=6$ e 14 Hz, 1H), 5,43 (m, 1H); espectro de massa: XXII, M^+ em m/e 424.

Obtenção do álcool:

Dissolveu-se 13,6 mg da cetona CsST 11(a) em 15 ml de éter e e tílico anidro e adicionou-se 15 mg de hidreto de lítio alumínio. A

solução foi aquecida a refluxo durante 3 horas. O excesso de hidreto de lítio alumínio foi destruído adicionando-se primeiramente éter com água e depois água. A solução foi extraída com éter e os extratos etéreos combinados foram lavados, secados e evaporados a vácuo, obtendo-se desta maneira 11,2 mg de álcool impuro que foi recristalizado de éter metanol, fornecendo uma substância cristalina que fundia a 199-204°. Rotação óptica: $[\alpha]_D^{25} - 36$ ($c=0,5$, CHCl_3); espectro de massa: XXIII, M^+ em m/e 426.

CsST 11(b)

Espectro de absorção no infravermelho: XXIV, (filme).

Obtenção do álcool:

Colocou-se 2 g de Óleo CsST 11(b) em um balão de 50 ml e adicionou-se 30 ml de éter anidro e 1 g de hidreto de lítio alumínio. A mistura foi aquecida a refluxo durante 3 horas. O excesso de hidreto de lítio alumínio foi destruído adicionando-se primeiramente éter com água e depois água. A solução foi extraída diversas vezes com éter e os extratos etéreos combinados foram lavados, secados e evaporados em evaporador rotativo. Após recristalização de acetato de etila obtivemos 0,19 g de uma mistura de dois álcoois, a recristalização seletiva forneceu um dos componentes puro, de ponto de fusão 180-182°.

CsST 44

Ponto de fusão: 209°; rotação óptica: $[\alpha]_D^{25} + 72$ ($c=2$, CHCl_3); espectro de absorção no infravermelho: XVI, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}) 2950, 3470,

2870, 1390 e 1380, 1035; espectro de ressonância magnética protônica: XXVI, δ (60 MHz, CCl_4) 0,80 (s, 3H), 0,96 (s, 12H), 1,06 (s, 6H) 1,20 (s, 3H), 3,30 (m, 1H), 5,50 (m, 1H); espectro de massa: XXVII M^+ em m/e 426; análise elementar: encontrado: C, 84,04; H, 11,85 . Calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$: C, 84,44; H, 11,81.

Obtenção do acetato:

Dissolveu-se 52 mg do composto CsST 44 em 0,5 ml de piridina adicionando-se a seguir 2 ml de uma solução de anidrido acético-piridina 1:1. A reação foi deixada a temperatura ambiente por 24 horas. O excesso de anidrido acético foi hidrolisado com 10 ml de água destilada. A solução foi extraída três vezes com clorofórmio e as frações combinadas foram lavadas com uma solução de ácido clorídrico 1 N para eliminar piridina. A solução foi secada com sulfato de sódio anidro e o solvente evaporado a vácuo, fornecendo um resíduo (50mg) que foi cristalizado de clorofórmio-metanol. Ponto de fusão: 195º; rotação óptica: $[\alpha]_D^{25} + 65$ (c=1, CHCl_3); espectro de absorção no infravermelho: XXVIII, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}) 2950, 2870, 2750 , 1385 3 1380, 1260; espectro de ressonância magnética protônica : XXIX, δ (60 MHz, CCl_4) 0,86 (s, 3H) 0,90 (d, J=6Hz), 1,00 (s, 9H) , 1,03 (d, J=6Hz, 3H), 1,13 (s, 3H), 1,26 (s, 3H), 4,62 (s, 1H), 5,5 (m, 1H); espectro de massa: XXX, M^+ em m/e 468.

Obtenção da cetona

Reagente²⁴ 0,23 moles de óxido de cromo, 300 ml de uma solução de ácido acético-água 4:1.

Foram adicionados 1,5 ml do reagente a uma solução de 100 mg

de CsST 44 em 2 ml de benzeno. Após 6 horas à temperatura ambiente foi verificado por cromatografia em camada delgada que a reação estava concluída. Adicionou-se então 1 ml de álcool isopropílico para destruir o excesso de reagente. Adicionou-se à mistura 20 ml de uma solução saturada de cloreto de sódio e extraiu-se três vezes com clorofórmio. Os extratos combinados foram lavados com solução de hidróxido de sódio 5%. A fase aquosa foi acidificada com ácido clorídrico 10% obtendo-se assim o produto original.

Por outro lado a fração de clorofórmio foi evaporada a vácuo em evaporador rotativo fornecendo 88 mg de produto impuro. O produto foi purificado em coluna seca²³. A cetona, dissolvida em benzeno-acetato de etila 5%, foi colocada no topo de uma coluna ($\phi_i=0,80$ cm) de sílica GF (6g). A coluna foi eluída com benzeno-acetato de etila 5% até seu desenvolvimento total. O composto foi localizado utilizandose uma lâmpada ultravioleta e a coluna foi cortada na faixa onde se encontrava a cetona. A extração do composto foi feita com clorofórmio e o solvente foi evaporado a vácuo em evaporador rotativo fornecendo 20 mg de cetona pura. Ponto de fusão: 240°; rotação óptica : $[\alpha]_D^{25} + 28$ (c=1, CHCl_3); espectro de absorção no infravermelho: XXXI, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}) 2950, 2850, 1725, 1680, 1500, 1420 e 1400; espectro de massa: XXXII, M^+ em m/e 424.

Obtenção da 2,4 dinitrofenilhidrazona

Reagente²⁴: Foi misturado 60 mg de 2,4 dinitrofenilhidrazina, 0,4 ml de água, 0,3 ml de ácido sulfúrico concentrado e 1,5 ml de etanol. Após deixar em repouso por meia hora a solução foi filtrada.

O reagente foi adicionado a 15 mg de cetona do CsST 44 e agitado durante 12 horas. Após o qual a mistura foi filtrada em coluna cromatográfica de sílica fornecendo um sólido amorfo de cor amarela de ponto de fusão 273-274°.

CsST 26

Ponto de fusão: 158-160°; espectro de absorção no infravermelho: $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}) 2950, 2870, 1520, 1440, 720; espectro de ressonância magnética protônica: $\delta(\text{CCl}_4)$ 1,25.

CsST 38

Ponto de fusão: 180-215°; rotação óptica $[\alpha]_D^{25} + 22,7$ ($c=2$, CHCl_3); espectro de absorção no infravermelho: $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}) 3400, 2950, 2870, 1470, 1380 e 1375, 1040; espectro de ressonância magnética protônica: XXXIII, δ (60 MHz, CCl_4) 0,75 (s), 0,80 (s), 1,00 (s), 1,05 (s), 3,20 (m), 5,1 (s), 5,3 (s); espectro de massa: XXXIV, M^+ em m/e 426.

Obtenção do acetato

Foram dissolvidos 5 g do composto CsST 38 em 2 ml de piridina adicionando-se a seguir 150 ml de uma solução de anidrido acético-piridina 1:1 e deixada à temperatura ambiente por 24 horas. O excesso de anidrido acético foi hidrolisado com 500 ml de água. A solução foi extraída com clorofórmio o qual foi lavado com solução de ácido clorídrico 1 N para eliminar piridina. A solução foi secada e evaporada à vácuo fornecendo 3,2 g de acetato o qual foi recristalizado de piridina-éter. Ponto de fusão: 203-215°; rotação óptica: $[\alpha]_D^{25} + 61$ ($c=2$, CHCl_3).

Oxidação do acetato com óxido de selênio

Em um balão de 10 ml foi colocado 50 mg de acetato de CsST 38, 100 mg de Óxido de selênio recentemente sublimado, 2 ml de ácido acético, e 0,5 ml de água. A mistura foi aquecida a refluxo por 6 h. O produto da reação foi purificado por cromatografia em coluna de alumina impregnada com nitrato de prata. A coluna foi eluída com clorofórmio e obtivemos 5 mg de 1 composto que não havia sido oxidado, (M^+ em m/e 468). Ponto de fusão: 219-220°; rotação óptica: $[\alpha]_D^{25} + 80$ ($c=2$, $CHCl_3$); espectro de absorção no infravermelho: ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}) 2950, 2850, 1750, 1470, 1380 e 1375, 1250.

CsST 66

Ponto de fusão: 135-136°; espectro de absorção no infravermelho: ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}) 3450, 2950, 2870, 1480, 1390 e 1370, 1065 cm^{-1} .

CsST 86

Ponto de fusão: 257°; espectro de absorção no infravermelho: ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}) 2920, 2850, 1735, 1475, 1210, 1190, 1180, 720; espectro de ressonância magnética protônica: δ (60 MHz, CCl_4) 1,25 (s).

CsST 97

Ponto de fusão: 79-81°; espectro de infravermelho: ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}) 2925, 2850, 1720, 1390 e 1380, 720; espectro de ressonância magnética protônica: δ (60 MHz, CCl_4) 1,25 (s).

5. DISCUSSÃO

5.1. Determinações estruturais

STF_A 99

O composto STF_A 99, ponto de fusão 178-179°, apresentou um pêso molecular de 454,3459 que correspondeu à fórmula molecular C₃₀H₄₆O₃.

A análise do espectro de absorção no infravermelho (IV) acu-sou a presença de grupos: carboxílico α,β -insaturado (ν OH 3500 - 2500 cm⁻¹, ν C=O 1690 cm⁻¹), olefínico conjugado (ν C=C 1640 cm⁻¹), carbonílico (ν C=O 1710 cm⁻¹) e gem-dimetílico (δ C_{Me}^{Me} 1380 e 1375 cm⁻¹)²⁵.

O espectro de absorção no ultravioleta apresentou uma banda em 206,15 nm (ϵ 7100), confirmando a presença de um grupo carboxílico α,β -insaturado.

O espectro de ressonância magnética protônica (V) mostrou a presença de cinco bandas metílicas simples em δ 0,80, 0,99, 1,04, 1,11 1,90, uma banda dupla metílica em δ 0,88 (d, J=5Hz) e dois protons olefínicos em δ 5,28 (s) e 6,07 (t, J=7 Hz). A banda simples em δ 1,90 pode ser atribuída a uma metila ligada ao grupo olefínico do grupamento carboxílico α,β -insaturado. Os protons olefínicos devem estar situados respectivamente, em um anel de seis membros e no duplo enlace conjugado²⁶.

Os fatos acima expostos e a abundância de fragmentos de baixo pêso molecular no espectro de massa (VI) sugeriram que este compos

to possuía o esqueleto carbônico de um triterpeno tetracíclico.

Decidimos, pois comparar as constantes físicas do STF_A99 com os dados existentes na literatura e concluimos que este composto e ra idêntico ao ácido masticadienônico (13) isolado dos frutos do Schinus terebenthifolius² (Tabela VI)

Analisando o espectro de massa (VI) do ácido masticadienônico propusemos os principais caminhos de fragmentação (Tabela VII), ha ja visto a inexistência de dados na literatura.

O caminho principal envolve a eliminação do radical metila com formação do íon em m/e 439 (100 %) e a eliminação subsequente de u ma molécula de água {m/e 421 (21%)}. Notamos que as fragmentações do tipo retro Diels Alder não são as mais importantes e que a eliminação da cadeia lateral e sua subsequente fragmentação é responsável pelos fragmentos de maior abundância relativa.

TABELA VI

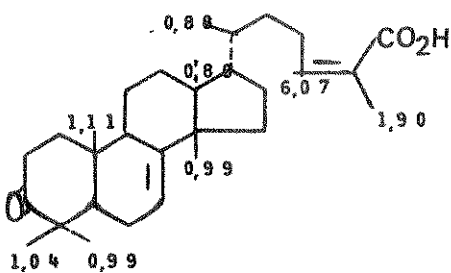
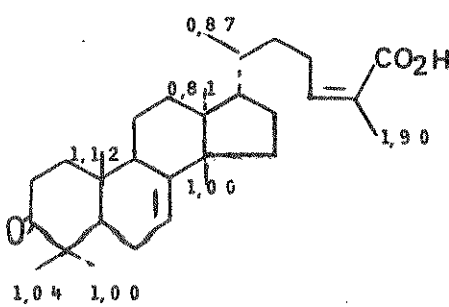
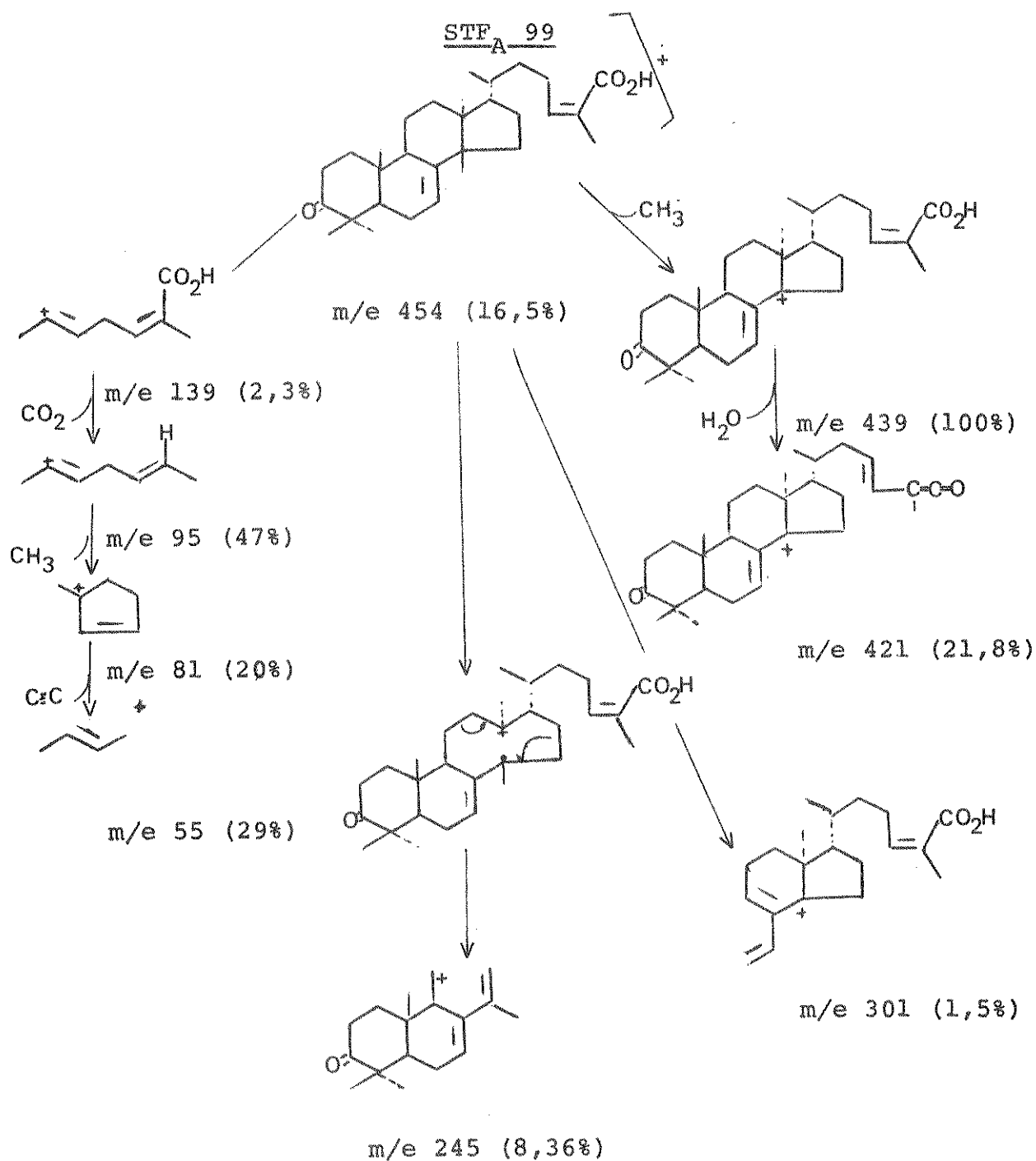
STF _A 99		Ácido masticadienônico	
1. Ponto de fusão:			
178-180°		178-190°	
2. Rotação Óptica:			
[α] _D ²⁵ - 73,4 (c=1, CHCl ₃)		[α] _D ²⁵ - 72,6 (CHCl ₃)	
3. Espectro de absorção no infravermelho:			
cm ⁻¹	Grupo	cm ⁻¹	Grupo
3500 - 2500	- OH carboxílico		
1690	- C=C-COOH (dím.)	1690	- C=O
1710	- C=O	1708	- C=O
1645	- insat. conj.	1640	- C=C
1380 e 1375	- gem-dimetila	1385 e 1365	gem-dimetila
4. Espectro de massa:		Análise elementar:	
M ⁺ em m/e 454,3459 (calc. para		Encontrado: C,79,22; H,10,22	
C ₃₀ H ₄₆ O ₃ : 454,3447)		(Calculado para C ₃₀ H ₄₆ O ₃ :	
		C,79,24; H,10,20)	
5. Ressonância magnética protônica:			
δ (CDCl ₃)		δ (CDCl ₃)	
			

TABELA VII

PRINCIPAIS CAMINHOS DE FRAGMENTAÇÃO DO ÁCIDO MASTICADIENÔNICO



STF_A 92

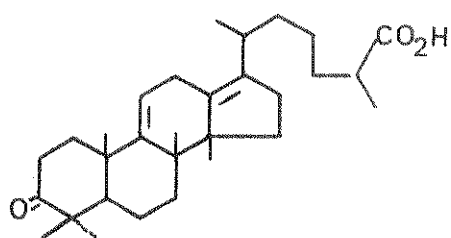
O composto STF_A 92, ponto de fusão 270°, apresentou um peso molecular de 454,3485, que correspondeu à fórmula molecular C₃₀H₄₆O₃.

A análise do espectro de absorção no infravermelho (I) acusou a presença de grupos: carboxílico (νOH 3500-2500 cm⁻¹, νC=O 1700 cm⁻¹), carbonílico (νC=O 1710 cm⁻¹), e gem-dimetílico (δ>C^{Me}_{Me} 1380 e 1370 cm⁻¹)²⁵.

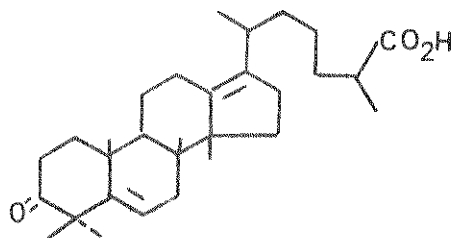
O espectro de absorção no ultravioleta apresentou uma banda em 210 nm (ε25), característica de grupo carboxílico não conjugado.

O espectro de ressonância magnética protônica (II) apresentou cinco metilas terciárias em δ0,88 (s), 1,04 (s), 1,11 (s), 1,25 (s 2Me), e duas metilas secundárias em δ1,00 (d, J=5 Hz), 1,05 (d, J=5 Hz), e um proton olefínico em δ5,30. A banda múltipla em δ 2,7 pode ser atribuída a um proton em posição α a um grupo carbonílico.²⁶

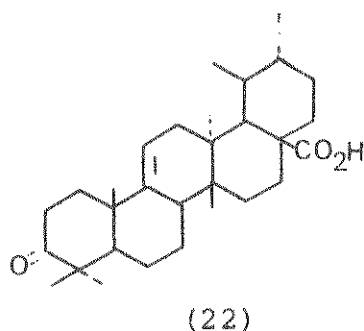
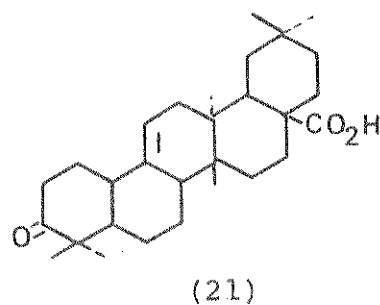
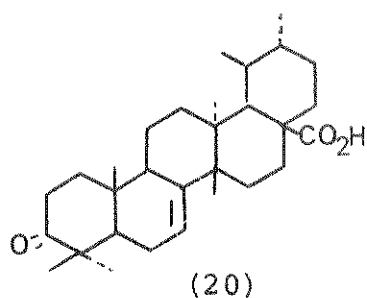
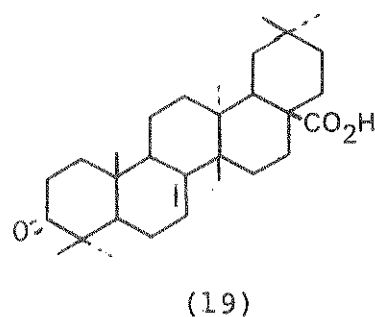
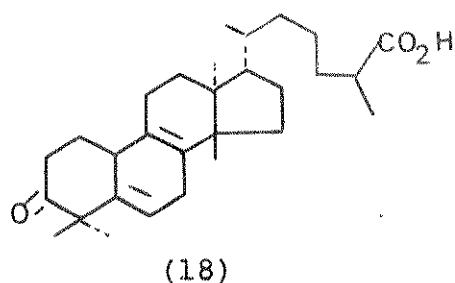
Baseando-nos nestes dados e nos coletados na literatura²⁷⁻⁵⁶ concluímos que o composto STF_A 92 possuía provavelmente uma das seguintes estruturas:



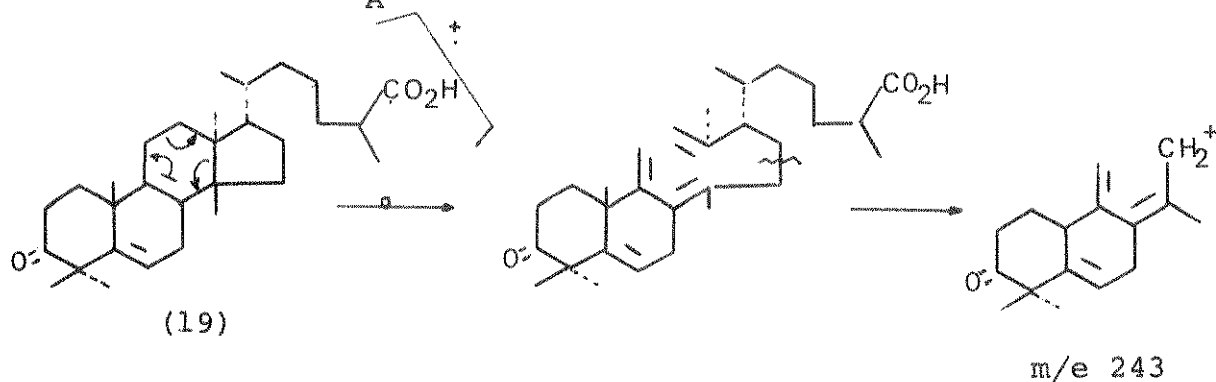
(16)

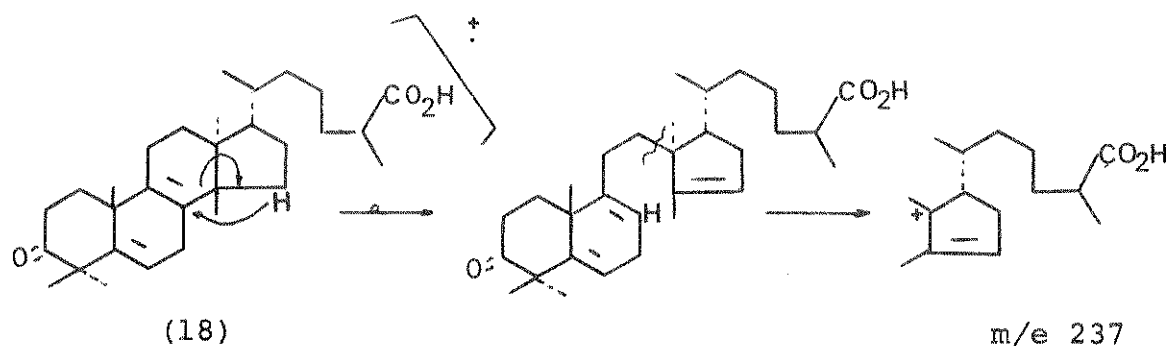


(17)



A análise do espectro de massa (III) em alta resolução foi conclusiva na determinação da estrutura de STF_A92. Analisando inicialmente as fragmentações mais importantes pudemos eliminar o composto (18) o qual deveria apresentar picos em m/e 243 e 237 e não em m/e 245,1941 (C₁₇H₂₅O), 235,1721 (C₁₅H₂₃O), presentes no espectro do composto STF_A 92^{27, 32-36}.





As estruturas (16), (17), (19), (20), (21), e (22) poderiam facilmente justificar a existência dos fragmentos em m/e 235 e m/e 245. Fizemos então um estudo comparativo da abundância relativa das fragmentações de cada uma das estruturas propostas com os da dos existentes na literatura ^{27, 32-36}.

Geralmente para os compostos triterpênicos tetracíclicos, por exemplo, no schinol (15) e no ácido masticadienônico (13), as fragmentações de maior importância são as referentes aos íons de baixa massa atômica correspondentes à fragmentação da cadeia lateral. Por outro lado para os triterpenos pentacíclicos ocorre o inverso, os fragmentos de maior abundância relativa são aqueles referentes a íons de massa atômica mais elevada, correspondentes a rearranjos e fragmentações do tipo retro Diels Alder sobre a dupla ligação. Portanto podemos eliminar os derivados do isoeufano (16) e (17).

Comparando o espectro de massa do STF_A 92 (III) com os da bauerenona (23), multifuorenona (24), isomultiflorenona (25) e arborenona (26) (Figura 1), compostos estes que possuem estruturas semelhantes a (19), (20), (21) e (22), podemos notar que existe uma coincidência na fragmentação e na intensidade relativa dos picos somente entre o espectro de STF_A 92 (III) com o da bauerenona

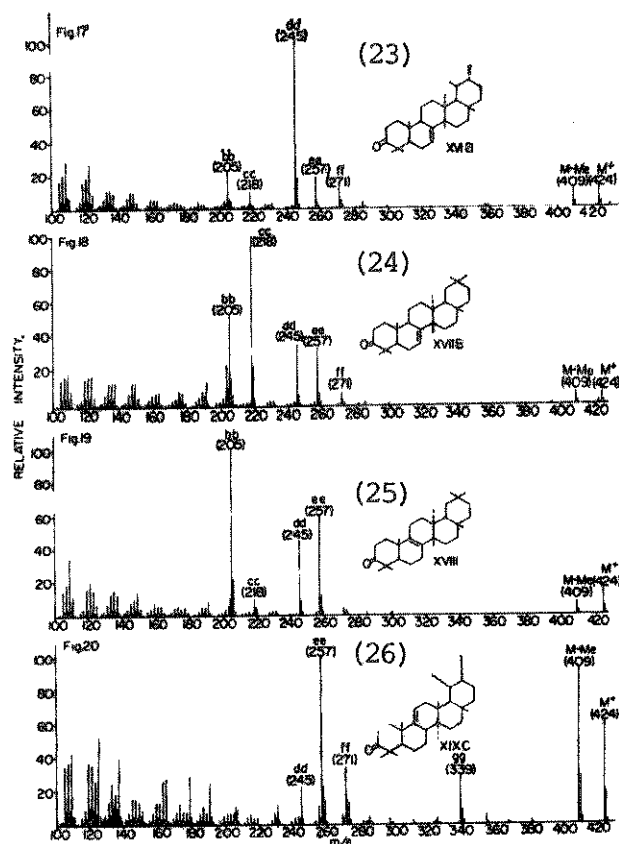
(23). Os picos em m/e 218, 245, 257 constantes tanto no espectro de STF_A 92 como no da bauerenona possuem a mesma intensidade relativa, uma vez que são íons provenientes de fragmentos que envolvem os anéis A, B e C os quais são idênticos em ambos os compostos.

Podemos notar no espectro de massa da bauerenona (23) a presença de um pico em m/e 205 enquanto que o espectro do composto STF_A 92 apresenta um pico em m/e 235. Este fato pode ser explicado considerando-se que estes íons são formados pela cisão do anel C e consequente formação de fragmentos contendo os anéis D e E.

Enquanto que a bauerenona possui um grupo metílico na posição 28 o composto STF_A 92 deve conter um grupo carboxílico na mesma posição originando portanto uma diferença de 30 u.m.a.. Diante dessas evidências sugerimos a estrutura (20) (baueren-28-carboxi-3-ona) para o composto STF_A 92.

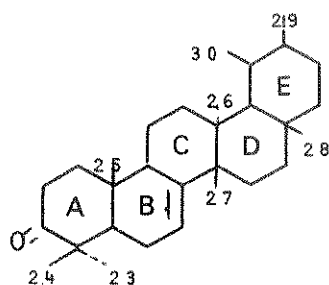
A fragmentação de STF_A 92 no espectrômetro de massa concorda plenamente com a estrutura proposta. O caminho principal de fragmentação envolve um rearranjo da dupla ligação de C7 seguida de uma cisão do tipo retro Diels Alder a qual fornece o íon em m/e

Figura I

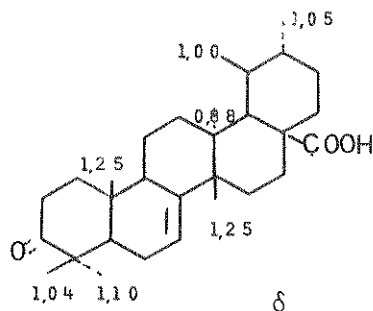


245 (100%). A abertura do anel C através do rearranjo do hidrogênio de C15 e a formação de uma dupla ligação no anel D, com posterior rompimento da ligação entre C12 - C13, dá origem ao íon em m/e 235 (64,7%). A eliminação de um radical metila do íon molecular forma o íon em 439 (52%) o qual elimina posteriormente monóxido de carbono e água dando origem ao íon em m/e 393 (13%). O hidrogênio de C9 pode rearranjar-se provocando a formação de um duplo enlace entre C9 e C11. O posterior rompimento das ligações C11 - C13 e C15 - C16 origina o íon em m/e 257 (20) (Tabela 8).

O espectro de ressonância magnética protônica (II) pode ser interpretado da seguinte maneira:



(20)

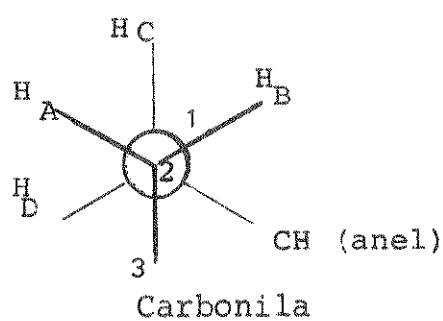
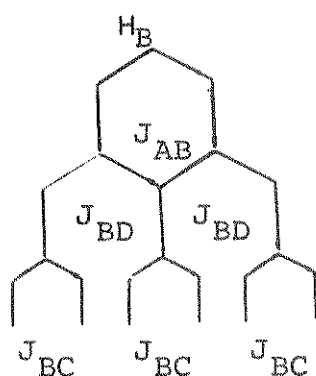


(20)

Aos grupos metílicos 23 e 24 atribuímos as bandas simples em δ 1,04 e δ 1,10 respectivamente. As bandas duplas em δ 1,05 ($J=5\text{Hz}$) e δ 1,00 ($J=5\text{ Hz}$) poderiam ser atribuídos às metilas secundárias 29 e 30 respectivamente. Uma análise do modelo molecular do STF_A 92 mostrou que o grupo metílico 25 está situado na região de desproteção do grupo carbonílico e da dupla ligação, enquanto que a posição 27 está situada na área de desproteção da dupla ligação e do grupo carboxílico, razão pela qual encontram-se em δ 1,25.

A banda simples em δ 0,88 foi atribuída à metila 26.

O proton olefínico em C7 é evidenciado pela banda múltipla em δ 5,3. O sexteto em δ 2,74, correspondente ao H-2 β , pode ser interpretado da seguinte maneira:



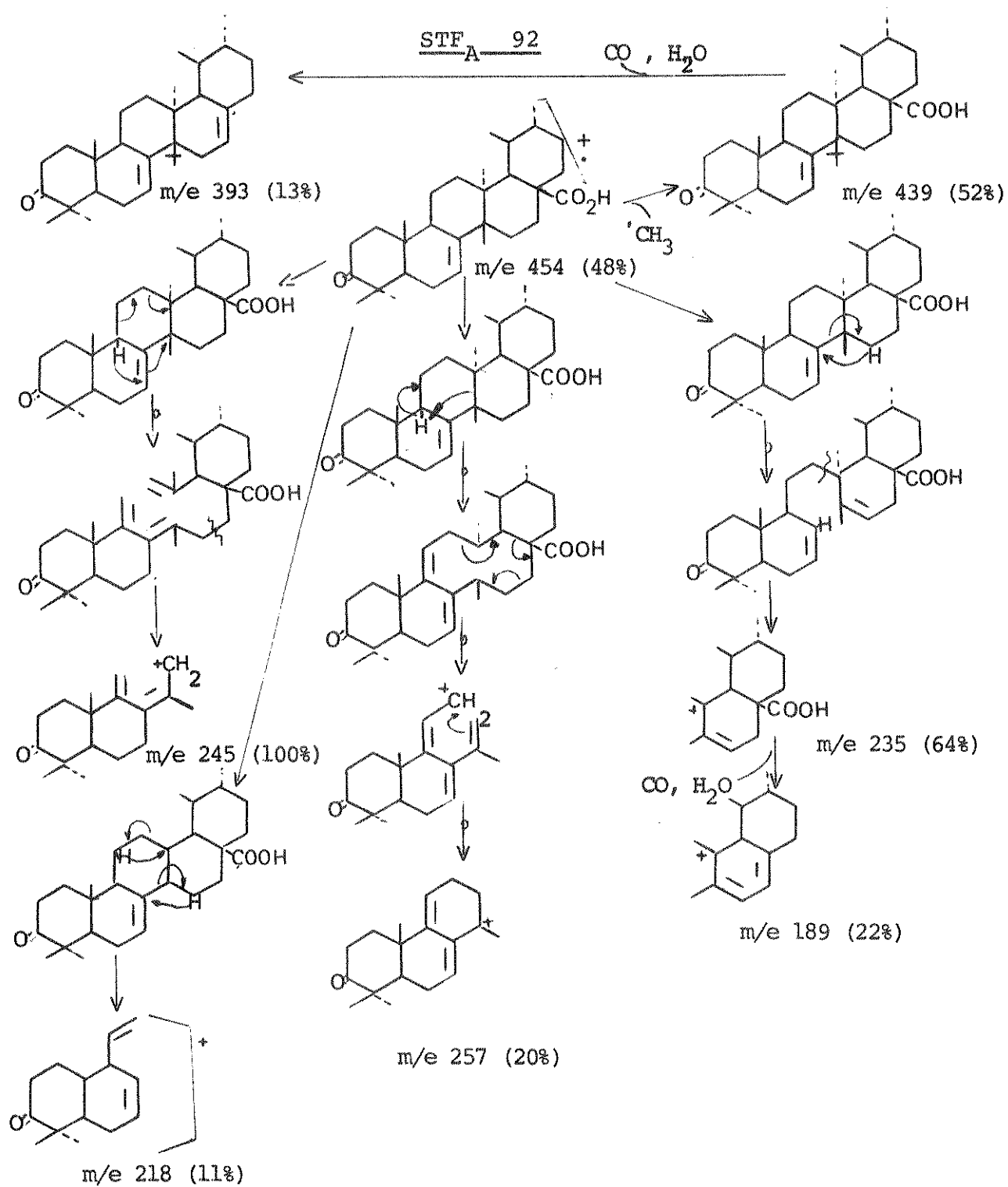
$$J_{AC} = 6 \text{ Hz}$$

$$J_{BC} = 15 \text{ Hz}$$

$$J_{AB} = 15 \text{ Hz}$$

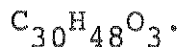
TABELA VIII

PRINCIPAIS CAMINHOS DE FRAGMENTAÇÃO DA BAUEREN-28-CARBOXI-3-ONA



STF_A 117

O composto STF_A 117, ponto de fusão 130°, apresentou um peso molecular de 456,3681, correspondendo à fórmula molecular



A análise do espectro de absorção no infravermelho (VII) acusou a presença de grupos: carboxílico α,β -insaturado (ν_{OH} 3500 - 2500 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ 1700 cm^{-1}), olefínico conjugado ($\nu_{C=C}$ 1645 cm^{-1}), 3- -hidroxílico* (ν_{OH} 3450 cm^{-1} , ν_{C-O} 1065 cm^{-1}), e gem-dimetílico ($\delta_{C_{Me}^{Me}}$ 1375 e 1380 cm^{-1}).²⁵

O espectro de absorção no ultravioleta apresentou uma banda em 207 nm (ϵ 6900) característica de grupo carboxílico conjugado.

O espectro de ressonância magnética protônica (VIII) acusou a presença de uma metila secundária em δ 0,92 (d, J=5 Hz), cinco metilas terciárias em δ 0,77 (s), 0,82 (s), 0,90 (s), 0,93 (s) e 0,97 (s). O pico em δ 1,91 correspondente a três hidrogênios, pode ser associado a um grupo metílico pertencente a uma dupla ligação conjugada.

Um duplo enlace em anel de seis membros pode ser evidenciado pela presença de uma banda múltipla em δ 5,23. O proton correspondente à banda situada em δ 6,11 deve estar localizado na dupla ligação conjugada. O proton carbinólico ficou caracterizado pela ban

* A sugestão de um grupo hidroxílico na posição 3- α devido ao estiramento em 1065 cm^{-1} , só é válida caso o composto seja um triterpeno com ligação trans entre os anéis A e B²⁷.

da simples em $\delta 3,47$.

O espectro de massa (IX) apresentou características semelhantes às do ácido masticadienônico. Estes dados sugerem que o composto STF_A 117 possui a estrutura de um álcool triterpênico tetracíclico derivado do ácido masticadienônico. Decidimos, pois comparar as constantes físicas do STF_A 117 com os dados existentes na literatura (Tabela 9) e concluímos que este composto era o schinol (15), que já havia sido isolado dos frutos do Schinus terebenthifolius.³

Analisando o espectro de massa do schinol (15) propusemos os principais caminhos de fragmentação (Tabela 10), haja visto a inexistência de dados na literatura.

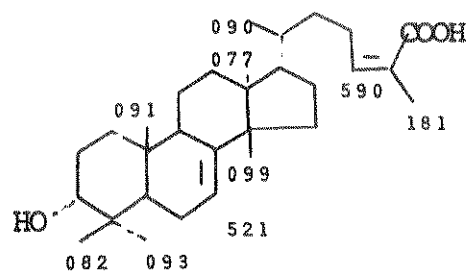
O íon molecular m/e 456 (36%) perde um radical metila formando o íon em m/e 441 (77%), que posteriormente elimina uma molécula de água dando o pico base em m/e 423 (100%). A fragmentação da cadeia lateral é idêntica à do ácido masticadienônico. O íon molecular através de uma cisão do tipo retro Diels Alder origina o íon em m/e 301 (12%).

TABELA IX

STF_A 117	SCHINOL
- Ponto de fusão:	
147°	145-146,5°
- Rotação Óptica:	
$[\alpha]_D^{26} - 42$ (c=1,4; $CHCl_3$ -MeOH)	$[\alpha]_D^{23} - 39,7$ ($CHCl_3$)

Os espectros de ressonância magnética protônica, em deutero -
clorofórmio e deuteropiridina (VIII) poderiam ser interpretados da
seguinte maneira:

δ (CDCl₃)



δ (Piridina d-5)

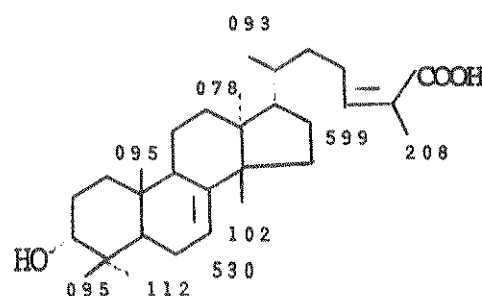
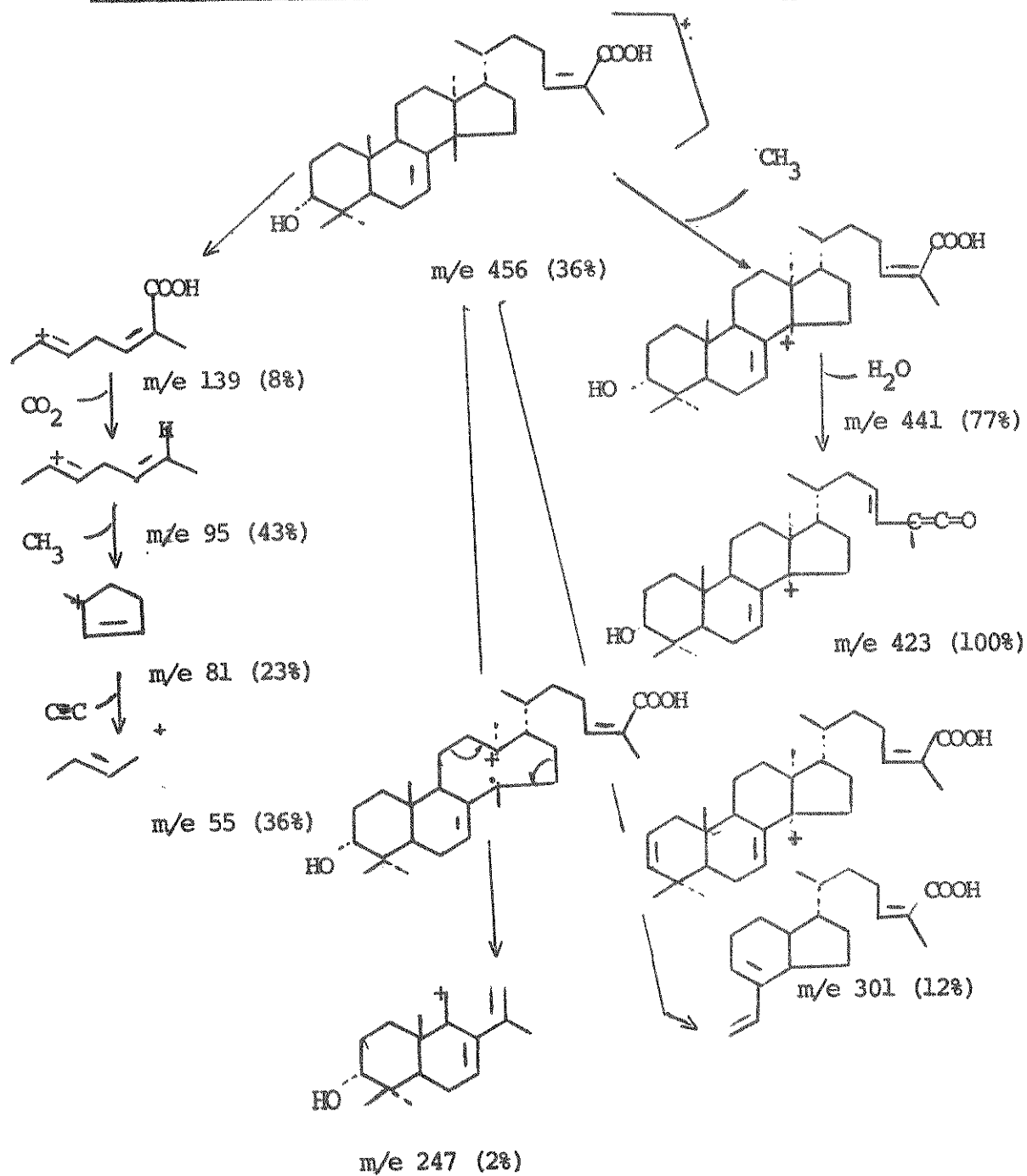


TABELA VII

PRINCIPAIS CAMINHOS DE FRAGMENTAÇÃO DO STF_A 117 (SCHINOL)



STF_N 5

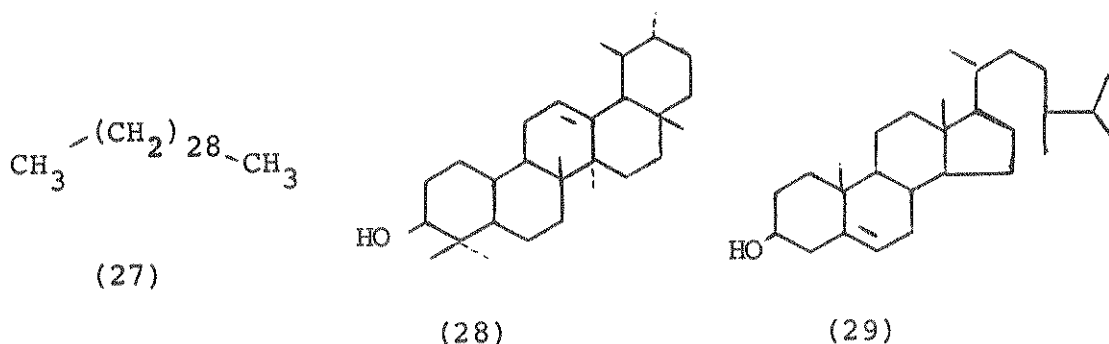
Baseados no ponto de fusão e nos dados espectrais (X, XI, XII) identificamos o composto STF_N 5 como sendo o n-triacontano (27).

STF_N 63

O ponto de fusão, o espectro de absorção no infravermelho (XIII), o espectro de ressonância magnética protônica (XIV) e o espectro de massa XV, de STF_N 63 foram idênticos aos de uma amostra autêntica de α-amirina (28).

STF_N 78

O ponto de fusão e o espectro de absorção no infravermelho (XIX) do composto STF_N 78 foram idênticos aos de uma amostra autêntica de β-sitosterol (29).

CsST 11(a)

O composto CsST 11(a), ponto de fusão 240°, acusou pela análise do espectro de absorção no infravermelho (XX), a presença de grupos: olefínico ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 3050 cm^{-1}), carbonílico ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1710 cm^{-1}) e gem-dimetílico ($\delta_{>\text{C}^{\text{Me}}_{\text{Me}}$ 1390 e 1380 cm^{-1})²⁵.

Analisando o espectro de ressonância magnética protônica (XXI)

podemos notar a presença de dois grupos metílicos secundários em δ 0,89 (d, J=6 Hz) e 1,04 (d, J=6 Hz) e seis grupos metílicos terciários em δ 0,92, 0,99, 1,02, 1,03, 1,10. O sexteto em δ 2,74 (J=6 e 12 Hz, 1H) pode ser associado a um proton em posição α a uma carbonila. A banda múltipla em δ 5,43, correspondente a um hidrogênio, pode ser associado a um proton olefínico em anel de seis membros.²⁶

A análise do espectro de massa (XXII), que apresentou íon molecular em m/e 424, sugeriu que o composto CsST 11(a) era um triterpeno pentacíclico com uma possível insaturação em C7.

Baseando-nos em dados acima expostos e nos da literatura concluímos que o composto CsST 11(a) poderia ser a bauerenona (23). Este composto já havia sido sintetizado a partir do produto natural bauerenol (30)³⁶.

A comparação das abundâncias relativas dos principais fragmentos do espectro de massa de CsST 11(a) com os da bauerenona (23) (Figura 1) veio confirmar nossa hipótese.

	a	b	c	d	e	f	g
m/e	424	409	271	257	245	218	205
CsST 11(a)	37,5	12,0	12,0	17,5	100,0	12,5	22,5
Bauerenona (23)	13,0	11,0	13,0	17,0	100,0	10,0	22,0

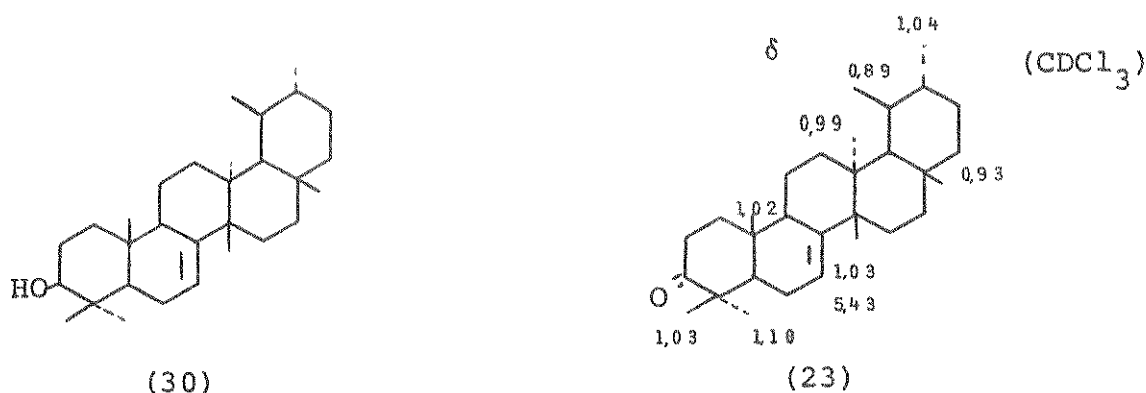
Pode-se notar que a abundância relativa do íon molecular nos dois espectros diferem. Devemos no entanto ressaltar que quando produtos sintéticos e naturais são comparados diferenças análogas já foram encontradas⁶³.

O composto CsST 11(a) foi reduzido com hidreto de lítio alumi

nio obtendo-se uma substância cujo ponto de fusão, espectros de absorção no infravermelho e massa (XXIII) foram idênticos ao produto natural bauerenol (30)⁵⁷, confirmando assim que o composto CsST 11(a) era a bauerenona (23).

Na tabela XI são apresentados os principais caminhos de fragmentação do CsST 11 (a) (bauerenona) e CsST 11(a)-OH(bauerenol).

O espectro de ressonância magnética protônica(XXI) pode ser interpretado da seguinte maneira:



Após uma comparação com os espectros do âcido masticadienônico (V), baueren-28-carboxi-3-ona (II) e bauerenona (XXI) as bandas em δ 1,10, 1,03 e 1,02 foram atribuídas às metilas 23, 24 e 25, respectivamente.

As metilas secundárias 29 e 30 foram identificadas pelas bandas duplas em δ 1,04 e 0,89, respectivamente. Para a metila 28, sugerimos a banda simples em δ 0,93 e finalmente atribuímos às metilas 26 e 27 as bandas simples em δ 1,03 e 0,99, respectivamente.

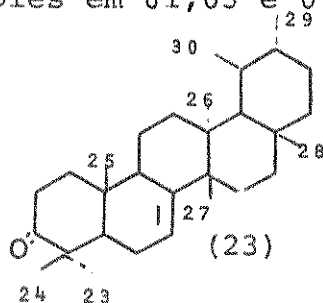
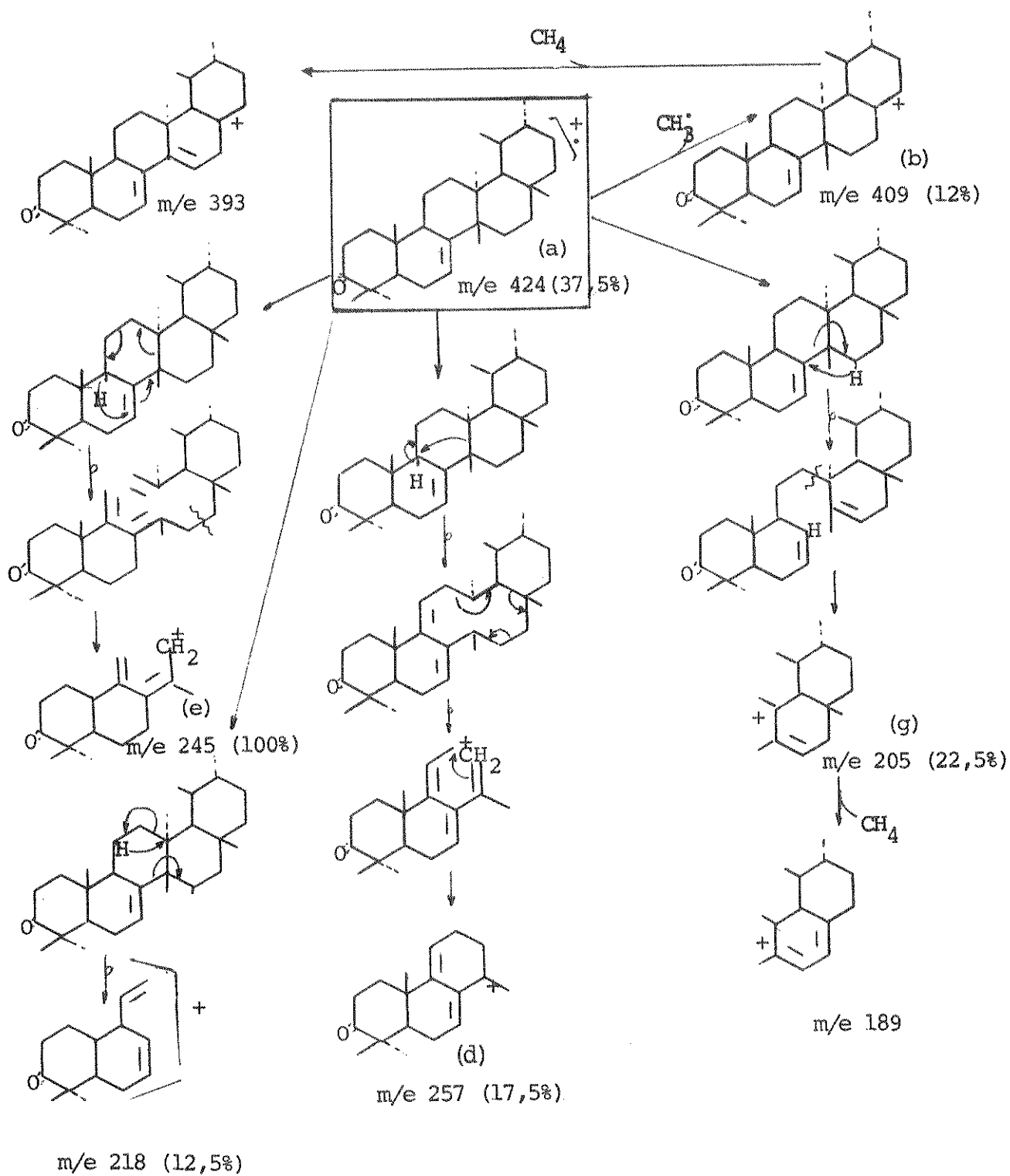


TABELA XI

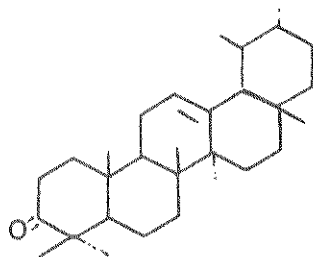
PRINCIPAIS CAMINHOS DE FRAGMENTAÇÃO DA BAUERENONA (CsST 11(a))



CsST 11(b)

A fração CsST 11(b) era constituída de bauerenona e de um outro composto carbonílico (evidenciado pelo seu espectro de absorção no infravermelho (XXIV)). Como todos os métodos usuais de separação foram infrutíferos, submetemos a mistura a uma redução com hidreto de lítio alumínio. Pela cristalização fracionada do produto de redução obtivemos um composto que era idêntico em todos os aspectos a uma amostra autêntica de α -amirina.

Este fato, bem como a ausência de α -amirina na mistura inicial (verificado por cromatografia em camada delgada) sugeriu a presença de α -amirinona (31) na mistura original.



(31)

CsST 29

A fração CsST 29 é uma mistura de álcoois triterpênicos de difícil separação que será objetivo de estudos posteriores.

CsST 44

O composto CsST 44 ponto de fusão 209°, apresentou por análise elementar, a fórmula $C_{30}H_{50}O$.

A análise do espectro de absorção no infravermelho (XXV) sugeriu a presença de grupos: 3 β -hidroxílico (ν OH 3470 cm^{-1} , ν C-O

1035 cm^{-1}), gem-dimetílico (δ $\text{C}_{\text{Me}}^{\text{Me}}$ 1380 e 1390 cm^{-1})²⁵.

O espectro de ressonância magnética protônica (XXVI) apresentou oito grupos metílicos { δ 0,80, 0,96(4 Me), 1,06(2 Me), 1,20 }. A banda múltipla em δ 3,30, correspondente a um proton, foi atribuída a um hidrogênio carbinólico. A presença de um proton olefínico foi confirmada pela banda múltipla em δ 5,50²⁶.

O espectro de massa (XXVII) (M^+ em m/e 426) apresentou o pico base em m/e 274.

Estes resultados indicam que o composto CsST 44 possui a estrutura carbônica de um triterpeno pentacíclico com uma insaturação em C5^{28 56}.

CsST 44 foi dissolvido em piridina e tratado com anidrido acético obtendo-se um composto cujo pêsso molecular era de 468. Seguindo a técnica de Fischer e Hertel⁵⁸, o acetato obtido foi comparado através de cromatografia em camada delgada com o acetato de amirina obtendo-se assim uma razão Rf do Acet.CsST44/ Rf do Acet. amirina = 0,60 o que veio confirmar a presença de uma dupla ligação na posição 5.

Examinando o espectro de ressonância magnética protônica do acetato (XXVIII) pôde-se verificar a presença de duas bandas duplas referentes a metilas secundárias{ 0,99(J=6 Hz) e 1,03(J=6 Hz) } e quatro bandas simples referentes a seis metilas terciárias(δ 0,86, 1,00(3Me), 1,13, 1,26), e uma banda simples referente à metila do grupo acetoxila(δ 1,95). O deslocamento químico do proton do grupo acetoxílico secundário(δ 4,62) indicou a presença de um α -H, confirmando a hipótese inicial de que o composto

CsST 44 possuía um grupo hidroxílico 3- β . A banda múltipla em δ 5,50, correspondente a um proton, foi atribuída ao hidrogênio olefínico²⁶.

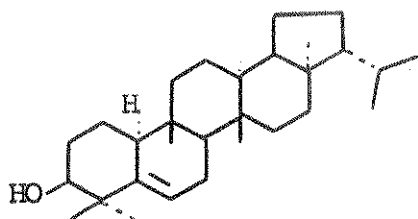
Os dados obtidos até o presente momento sugerem que o composto CsST 44 era o simiarenol(32)⁵⁹.

Na ausência de uma amostra autêntica tornou-se necessário obter derivados bem como a determinação de suas constantes físicas.

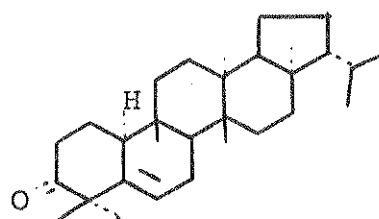
Pela oxidação de CsST 44 com ácido crômico obtivemos uma cetona de ponto de fusão e rotação óptica semelhantes aos da simiarenona (33).

O espectro de massa da cetona(XXX) apresentou uma fragmentação condizente com a estrutura proposta. O íon molecular através de uma fragmentação do tipo retro Diels Alder dá origem ao íon radicalar em m/e 274, o qual por perda de um radical metila ou um radical isopropila origina íons em m/e 259 e 231, respectivamente (Tabela XII).

Para confirmação final, a 2,4 dinitrofenilhidrazona da cetona foi preparada, e o seu ponto de fusão foi idêntico ao da 2,4 dinitrofenilhidrazona da simiarenona. Concluímos portanto que o composto CsST 44 era o simiarenol (32) (Tabela XIII).



(32)



(33)

CsST 26

Os espectros de absorção no infravermelho e de ressonância magnética protônica permitiram caracterizar o composto CsST 26 como sendo um hidrocarboneto de cadeia longa.

CsST 38

Muito embora fôsem aplicados vários métodos de purificação o composto CsST 38 apresentou um ponto de fusão de 180-215°, e uma única mancha em cromatografia em camada delgada (sílica ou sílica impregnada de nitrato de prata) desenvolvida em vários solventes.

A análise do espectro de massa (XXXIV) acusou íon molecular em m/e 426 e fragmentações muito semelhantes às da α -amirina e β -amirina³⁴.

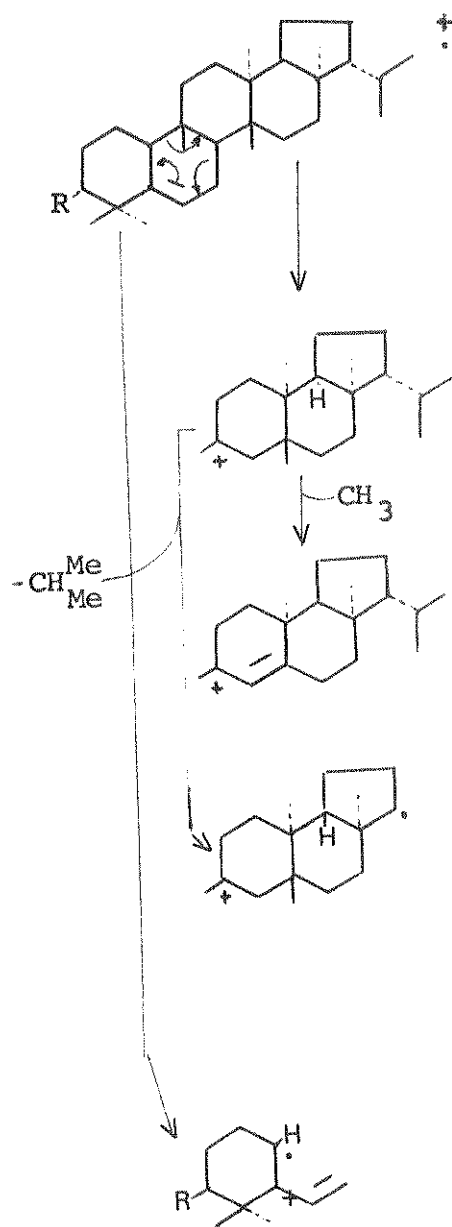
O espectro de ressonância magnética protônica (XXXIII) apre - sentou na região de protons olefínicos duas bandas múltiplas em δ 5,10 e 5,30 evidenciando a presença de doi compostos em propor - ção 1:1.

Utilizando o método de Zaspryk e Pyrek⁶⁰, a mistura foi ace - tilada e oxidada com óxido de selênio. Pela purificação do produ - to isolamos um composto que era idêntico em todos os aspectos a uma amostra autêntica de acetato de α -amirina.

No espectro de massa de CsST 38 podemos notar a presença de picos em m/e 229, 247 e 259 que não figuravam no da α -amirina. Es - te fato poderia ser explicado se o outro componente da mistura fos - se o bauerenol(30) ou multiflorenol(34)⁵⁷. Por outro lado, a análi - se mais profunda das abundâncias relativas dos picos em m/e 247 e m/e 259 e a presença já confirmada da bauerenona(23) nos leva a

TABELA XII

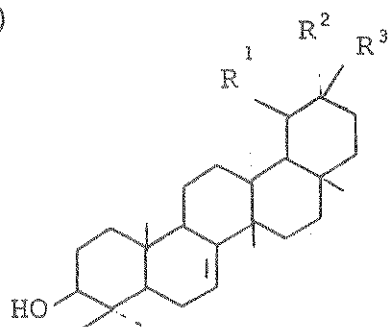
	SIMIARENOL	CsST 44
1. Ponto de fusão:	210º	209º
2. Rotação Óptica:	$[\alpha]_D^{25} + 50,8 \text{ (CHCl}_3\text{)}$	$[\alpha]_D^{25} + 48 \text{ (CHCl}_3\text{)}$
3. Fórmula molecular:	$C_{30}H_{50}O$	$C_{30}H_{50}O$
	ACETATO DO SIMIARENOL	ACETATO DO CsST 44
1. Ponto de fusão:	209º	195º
2. Rotação Óptica:	$[\alpha]_D^{25} + 73,9 \text{ (CHCl}_3\text{)}$	$[\alpha]_D^{25} + 65 \text{ (CHCl}_3\text{)}$
3. Espectro de massa:	M^+ em m/e 468	M^+ em m/e 468.
	SIMIARENONA	CETONA DO CsST 44
1. Ponto de fusão:	208º	240º
2. Rotação Óptica:	$[\alpha]_D^{25} + 24 \text{ (CHCl}_3\text{)}$	$[\alpha]_D^{25} + 28 \text{ (CHCl}_3\text{)}$
3. Espectro de massa:	M^+ em m/e 424	M^+ em m/e 424
	m/e 274 259 231	m/e 274 259 231
	% 100 33 9	100 40 3
	2,4DINITROFENILHIDRA ZONA DA SIMIARENONA	2,4 DINITROFENIL HIDRAZONA DA CE- TONA DO CsST 44
1. Ponto de fusão:	275º	273-274º

TABELA XIIIPRINCIPAIS CAMINHOS DE FRAGMENTAÇÃO DO SIMIARENOL (CsST 44)E SIMIARENONA

	m/e	%
R = OH	426	9
R = =O	424	15
R = OH	274	100
R = =O	274	100
R = OH	259	60
R = =O	259	50
R = OH	231	3
R = =O	231	3
R = OH	152	10
R = =O	150	12

Multiflorenol (34)

$R^1 = H$
 $R^2 = CH_3$
 $R^3 = CH_3$



Bauerenol (30)

$R^1 = CH_3$
 $R^2 = CH_3$
 $R^3 = H$

crer que o outro componente da mistura seja o bauerenol (30).

CsST 66

O ponto de fusão e o espectro de absorção no infravermelho do composto CsST 66 foram idênticos aos de uma amostra autêntica de β -sitosterol (29).

CsST 86 e CsST 97

A análise dos espectros de absorção no infravermelho e de ressonância magnética protônica permitiram caracterizar CsST 86 e CsST 97 como sendo compostos carbonílicos de cadeia longa.

5.2. Considerações quimiotaxonômicas

A família das Anacardiaceae, uma das maiores da ordem Sapindales, compreende setenta e nove gêneros distribuídos predominantemente nas regiões tropicais e subtropicais. O Schinus e a Pistacia são dois gêneros muito próximos que pertencem a essa família.

Ambos apresentam taninos e óleos essenciais em sua composição o que é comum a todos os gêneros da família.

Uma das características do gênero Pistacia é a presença do ácido masticadienônico (13) e de seus derivados em sua composição

química ^{16, 61-62}.

Sob o ponto de vista dos compostos isolados os resultados indicam que o Schinus terebenthifolius apresenta maior aproximação com a composição química das espécies do gênero Pistacia do que com a composição das espécies já estudadas do gênero Schinus.

Os fatos expostos sugerem a possibilidade de se reconsiderar a classificação do Schinus terebenthifolius como sendo uma Pista -
cia ou como uma espécie limítrofe entre os dois gêneros. A confirmação destas hipóteses, no entanto, só será possível através de um estudo fitoquímico mais aprofundado de outras espécies do gênero Schinus.

6. CONCLUSÕES

Do extrato benzênico das folhas e da casca do Schinus terebenthifolius foram isolados β -sitosterol, ácido masticadienônico, schinol, baueren-28-carboxi-3-ona, simiarenol, α -amirina, bauerenona, n-triacontano e outros compostos de cadeia longa.

A presença de bauerenol e α -amirinona foi constatada através de dados espectrais.

O ácido masticadienônico e o schinol já haviam sido isolados dos frutos do Schinus terebenthifolius, o simiarenol do Rhodendron simiarum e a α -amirina, α -amirinona, β -sitosterol e bauerenol são compostos bastante difundidos na natureza.

A bauerenona e o baueren-28-carboxi-3-ona não haviam sido ainda isolados da natureza.

A semelhança da composição química do Schinus terebenthifolius é maior com as espécies do gênero Pistacia do que com a das espécies do Schinus já estudadas.

7. RESUMO

Ácido masticadienônico, schinol, bauerén-28-carboxi-3-ona , β -sitosterol, α -amirina, bauerénona, simiarenol, n-triacontano e outros compostos de cadeia longa foram os constituintes isolados do extrato benzênico da casca e das folhas do Schinus terebenthifolius. A presença de bauerénol e α -amirinona foi sugerida.

7. ABSTRACT

We have isolated masticadienonic acid, schinol, bauerén-28-carboxy-3-one, β -sitosterol, α -amyrin, bauerénone, n-triacontane and other long chain compounds from the benzenic extract of the bark and leaves of Schinus terebenthifolius. We have suggested the presence of bauerénol and α -amyrenone based on spectral data.

8. BIBLIOGRAFIA

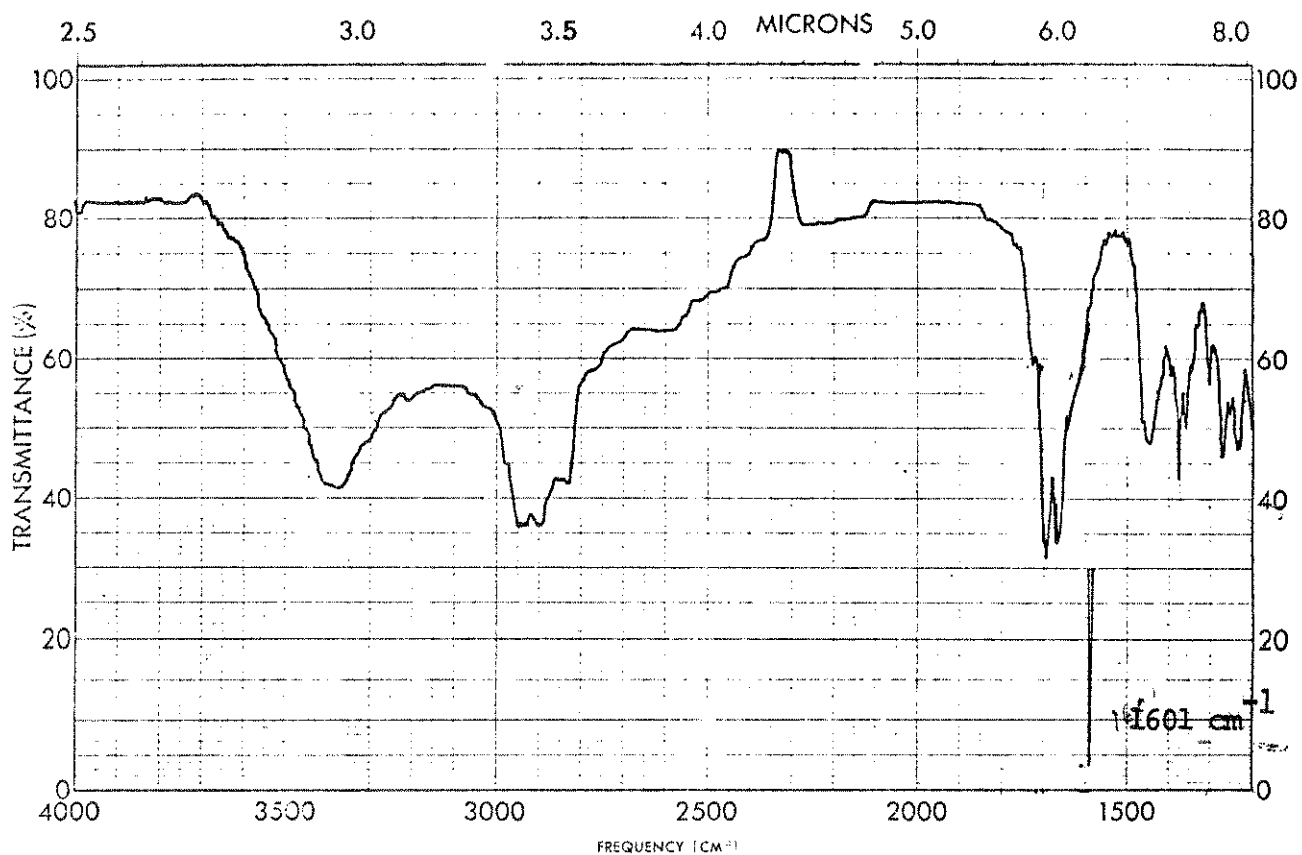
1. MARKER, R.E., (1973) Journal Chem. Edutcation, 50, nº 3, 195 - 199.
2. KAISTHA, K.K. e KIER, L.B., (1962) J. Pharm. Sci., 51, 245.
3. KAISTHA, K.K. e KIER, L.B., (1962) J. Pharm. Sci., 51, 1136.
4. WEIGERT, E., (1958) Tribuna Farmaceutica, 26, 179-188.
5. GRAZIANO, M.N., SEGUI, M.C. e COUSSIO, J.D., (1967) Anales Assoc. Quim. Arg., 55, 235-237.
6. MADRID, P., (1945) Rev. Facultad Farm. Bioq. Un. Nacl. Mayor S. Marcos, 6, 2718.
7. ANON. SCHIMM., (1909) Semi. An. Rep., 83-84.
8. CREMONINI, A., (1930) Ann. Chem. Applicata, 20, 309.
9. CREMONINI, A., (1928) Ann. Chem. Applicata, 18, 361-365.
10. PRIMO, B.L., (1945) Anais da Associação Química do Brasil, 4, 117-120.
11. STATHER, F., (1931) Collegium, 256-262.
12. GRAZIANO, M.N., FERRARI, F., (1970) Ann. Ist. Super. Sanita, 6, 310-311.
13. FESTER, G.A. RETAMAR, J.A., RICCIARDI, A.I.A. e ROMERO, F. L., (1959) Rev. Fac. Eng. Quim., 28, 9-17.
14. PLOUVIER, V., (1960) Comp. Rend., 250, 1721-1723.
15. KIER, L.B., LEHN, J.M., e OURISSON, G. (1963) J. Pharm. Sci., 911.
16. BARTON, R.H.R. e SEOANE, E. (1956) J. Pharm. Sci., 4150.
17. JOLY, A.B., (1966) Botânica, Companhia Ed. Nacional, S. P.
18. CORREIA, P., Dicionário das Plantas Úteis do Brasil.

19. VON RUDLOFF, E. e SATO ,A., (1963) Can. J. Chem., 41, 2165.
20. ROWE, J.W. e SCROGGINS, J.A., (1964) J. Org. Chem., 29, 1554.
21. CAMPELLO, J.P. (1972) Tese de Livre Docente, Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, S. P.
22. WENKERT, E. e JACKSON, B.G., J. Am. Chem. Soc., 80, 211.
23. LOEV, B. e GOODMAN, M.M. (1970) Progress in Separation and Puri-
fication, Vol III, 73-95, Interscience Publ., New York.
24. SHRINER, R.L., FUSON, R.C. e CURTIN, D.Y., (1966), The Systema-
tic Identification of Organic Compounds, John Wiley & Sons, Inc,
New York.
25. NAKANISHI, K. (1962) Infrared Absorption Spectroscopy-Practical
1a. Edição, HOLDEN-DAY, INC., San Francisco.
26. JACKMAN, L.M. e STERNHELL, S., Applications of N.M.R. Spectros-
copy in Organic Chemistry. PERGAMON PRESS, Braunschweig.
27. YAMAGUCHI, K. (1970) Spectral Data of Natural Products, ELSEVIER
PUBLISHING COMPANY, New York.
28. AUDIER, H.E. e DAS, B.C., (1966), Tetrahedron Letters, 20, 2205.
29. ELGANAL, M.H.A. e FAYEZ, M.B.E., (1969) Organic Mass Spectrome-
try, 2, 175-194.
30. AUDIER, H.E., FETIZON, M. e VETTER, W., (1964) Bull. Soc. Chim.
Fr., 415.
31. APLIN, R.T. e HORNBY, G.M. (1966) J. Chem. Soc. (B), 1078-1079.
32. AUDIER, H.E., BEUGELMANS, R. e DAS, B.C. (1966) Tetrahedron Let-
ters, 36, 4341-4347.
33. KUTNEY, J.P., e EIGENDORF, G. (1969) Tetrahedron, 25, 3753-3766.
34. KARLINER, J. e DJERASSI, C, (1966) J. Org. Chem., 31, 1945.
35. DJERASSI, C. BUDZIKIEWICZ, H. e WILSON, J.M. (1962) Tetrahedron

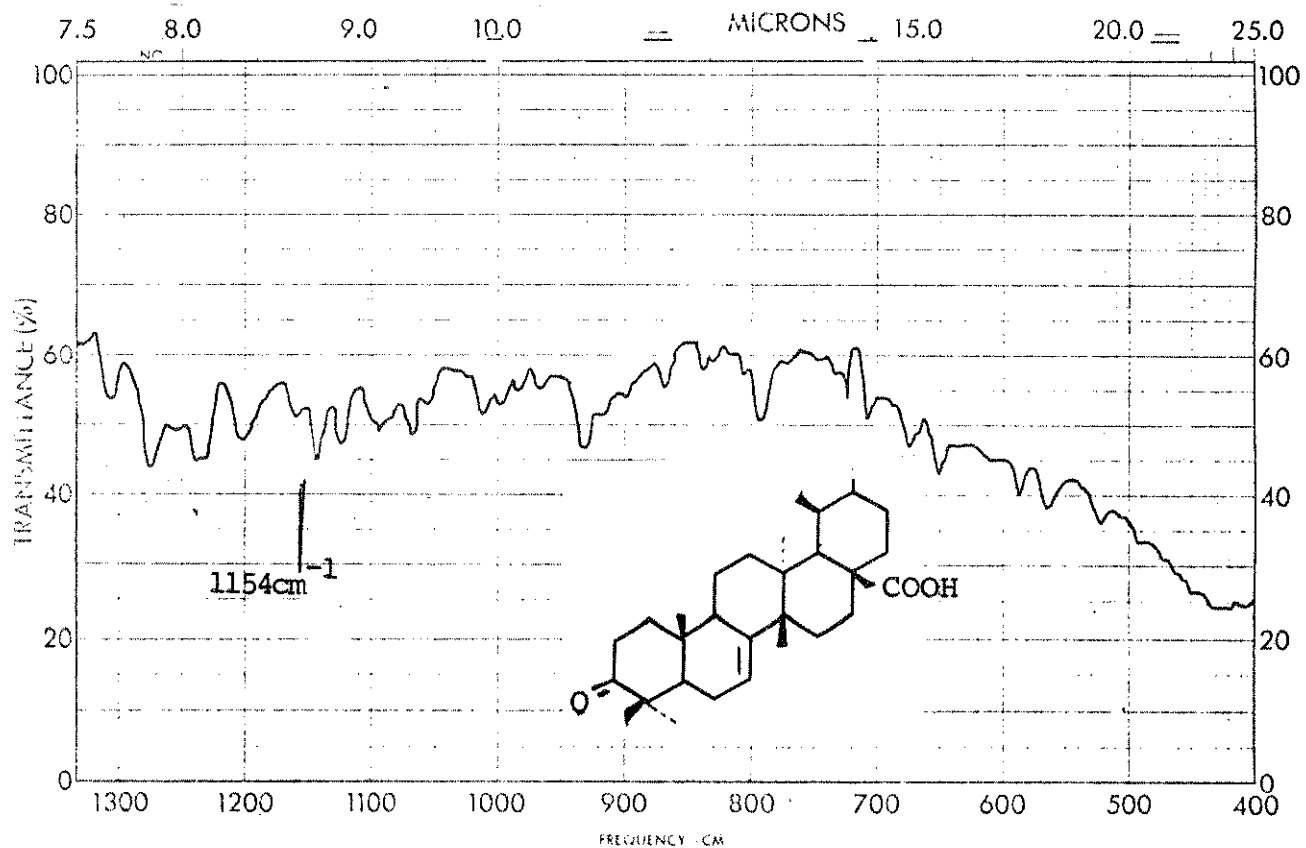
- letters, 7, 263-270.
36. BUDZIKIEWICZ, H., WILSON, J.M. e DJERASSI, C. (1963) J. Am.Soc. 85, 3688.
37. KULSHRESHTHA, M.J., KULSHRESHTHA, D.K. e RASTOGI, R.P. (1972) Phytochemistry, 11, 2369-2381.
38. DEVON, T.K. e SCOTT, A.I., (1972) Handbook of Naturally Occur - ring Compounds, Vol II, ACADEMIC PRESS, New York.
39. GOTTLIEB, O.R., (1968) Introdução a Espectrometria de Massa das Substâncias Orgânicas, Universidade Federal Rural do Rio de Ja - neiro.
40. RASSAT, A., JEFFORD, C.W., LEHN, J.M. e WAEGELL, B., (1964) Te - trahedron letters, 5, 233-243.
41. HUNECK, S., LEHN, J.M., (1963) Bull. Soc. Chim. Fr., 1702.
42. STOUT, G.H. e STEVENS, K.L. (1963) Tetrahedron, 28, 259.
43. LEHN, J.M. e OURISSON, G., (1962) Bull. Soc. Chim. Fr., 1137.
44. RICCA, S. e RUSSO, G., (1968) Gazz. Chim. Ital., 98, 602.
45. ITÔ, S., (1969) Tetrahedron letters, 34, 2905-2908.
46. CHUNG, H.T. e WILLIAMSON, P.G., (1969), Tetrahedron, 25, 119 - 128.
47. FETIZON, M., MOREAU, G. e MOREAU, N., (1968) Bull. Soc. Chim. Fr., 3295.
48. WILSON, R.G. e WILLIAMS, D.H., (1969) Tetrahedron, 25, 155-162.
49. SHAMMA, M., GLICK, R.E. e MUMMA, R.O. (1962) J. Org. Chem., 27, 4512.
50. ITÔ, S., KODAMA, M. e SUNAGAWA, M., (1967) Tetrahedron Letters, 3989 - 3992.
51. LEHN, J.M., (1962) Bull. Soc. Chim. Fr., 1832.

52. LAVIE, D., SHVO, Y. e GLOTTER, E. (1963) Tetrahedron, 2255 - 2259.
53. GOHEN, A.I., ROSENTHAL, D. (1965) Tetrahedron, 3171-3183.
54. LEVISALLES, J., e PETTIT, G. R. (1966) Bull. Soc. Chim. Fr., 976.
55. DALOZE, D., (1967) Belg. Chem. Ind., 32, 4, 413.
56. BASU, N. e RASTOGI, R.P., (1967) Phytochemistry, 6, 1249.
57. LAHEY, F.N. e LEEDING, M.V., (1958) Proc. Chem. Soc., 342.
58. FISCHER, F. e HERTEL, R., (1968) J. Chromatography, 38, 274.
59. APLIN, R.T., ARTHUR, H.R. e HUI, W.H., (1966) J. Chem. Soc.(C), 1252.
60. KASPRZYK, Z. e PYREK, J. (1969) Phytochemistry, 1631-1639.
61. GEOANE, E. (1956) J. Chem. Soc., 4158.
62. MONACO, P., CAPUTO, R., PALUMBO, G. e MANGONI, L. (1973) Phytochemistry, 12, 939-942.
63. TALAPATRA, S.K., SENGUPTA, S. e TALAPATRA, B. (1968) Tetrahedron Letters, 57, 5963-5968.

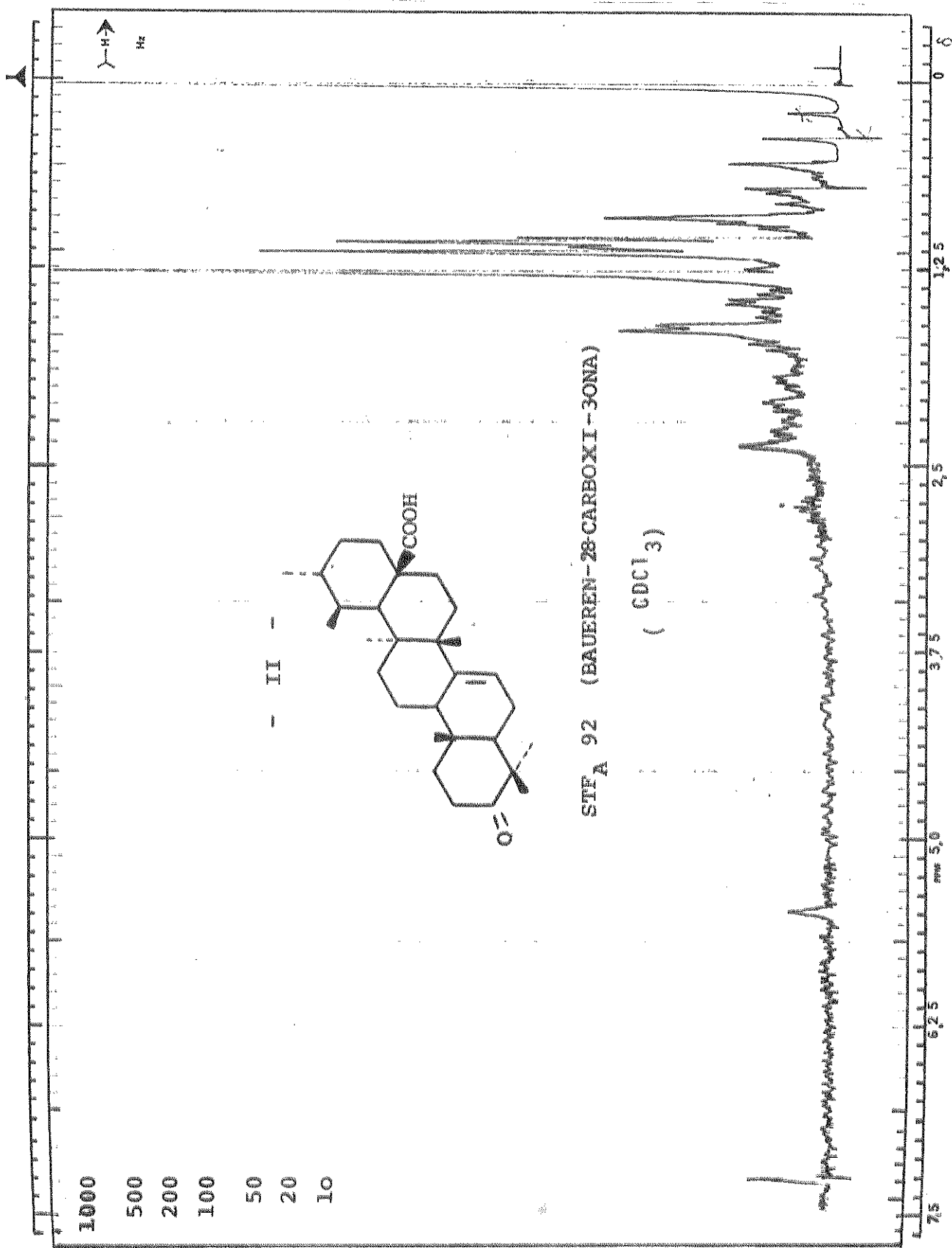
8. ESPECTROS

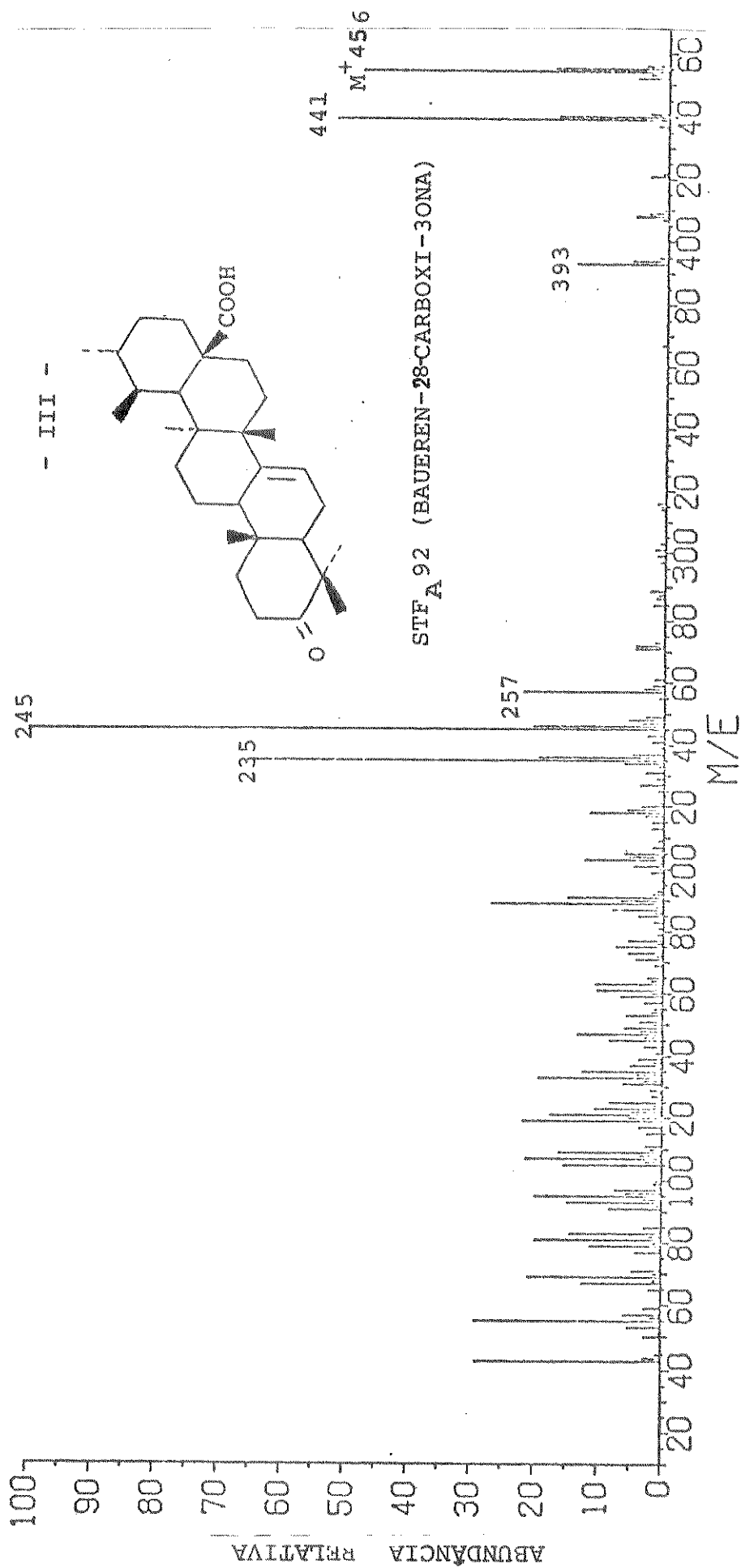


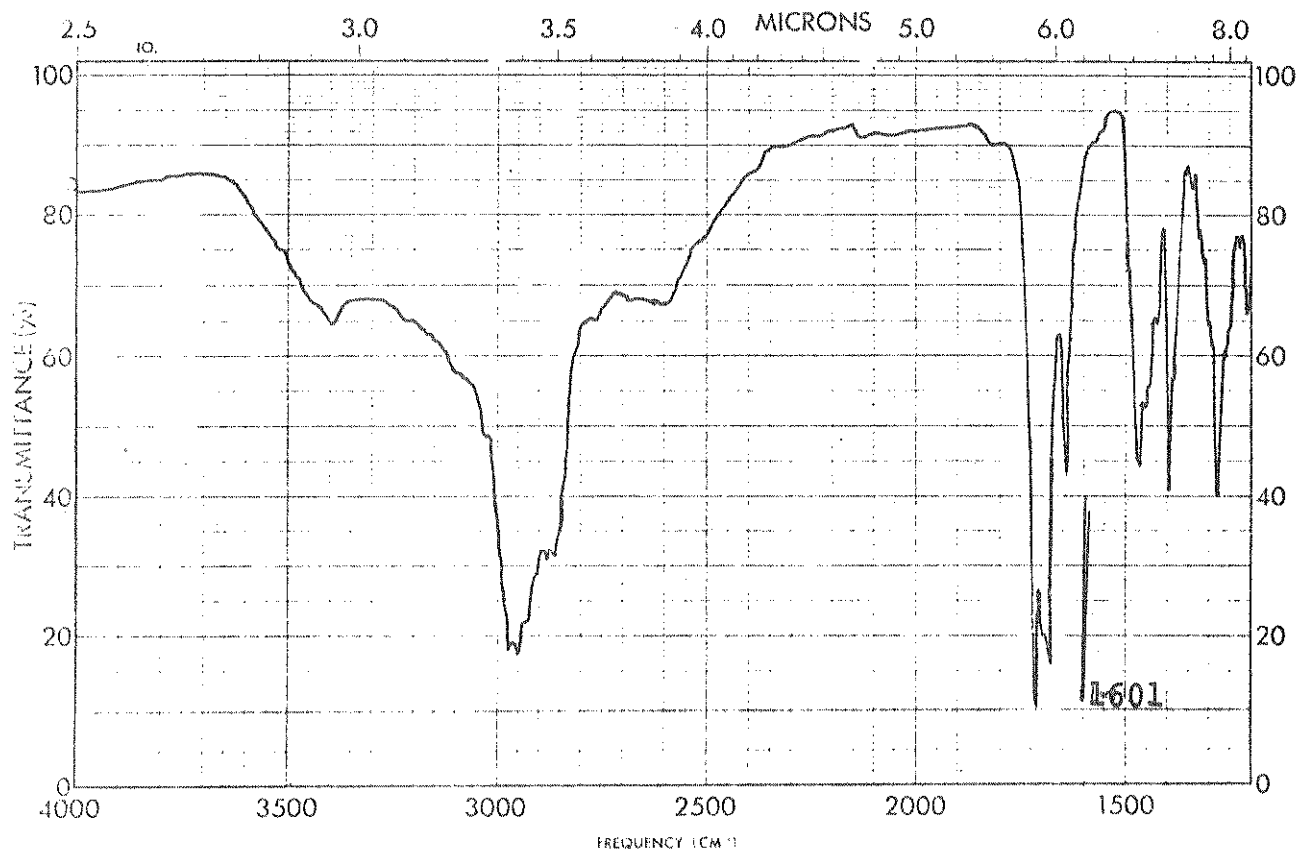
STF_A 92 (BAUEREN-28-CARBOXI-3-ONA) - I -



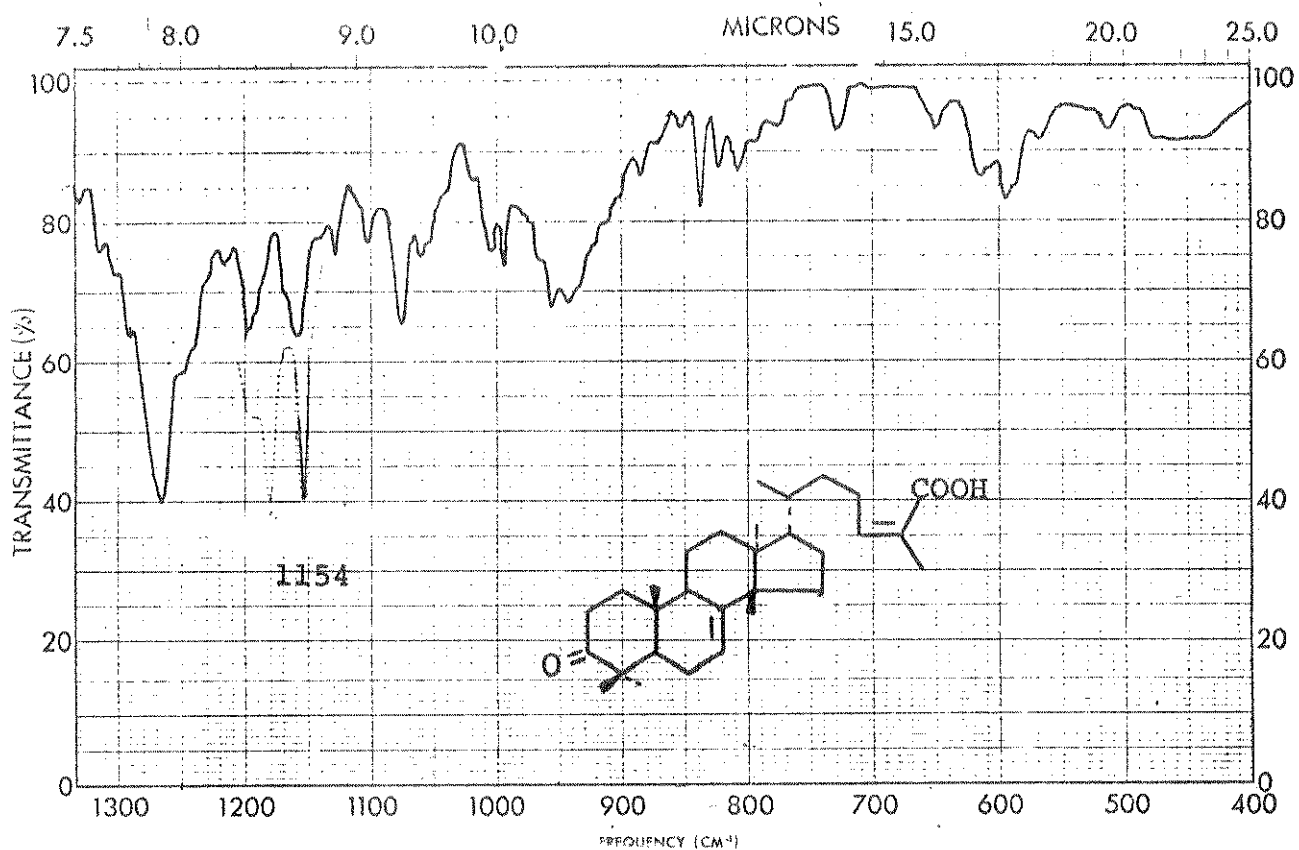
Referência: filme de poliestireno



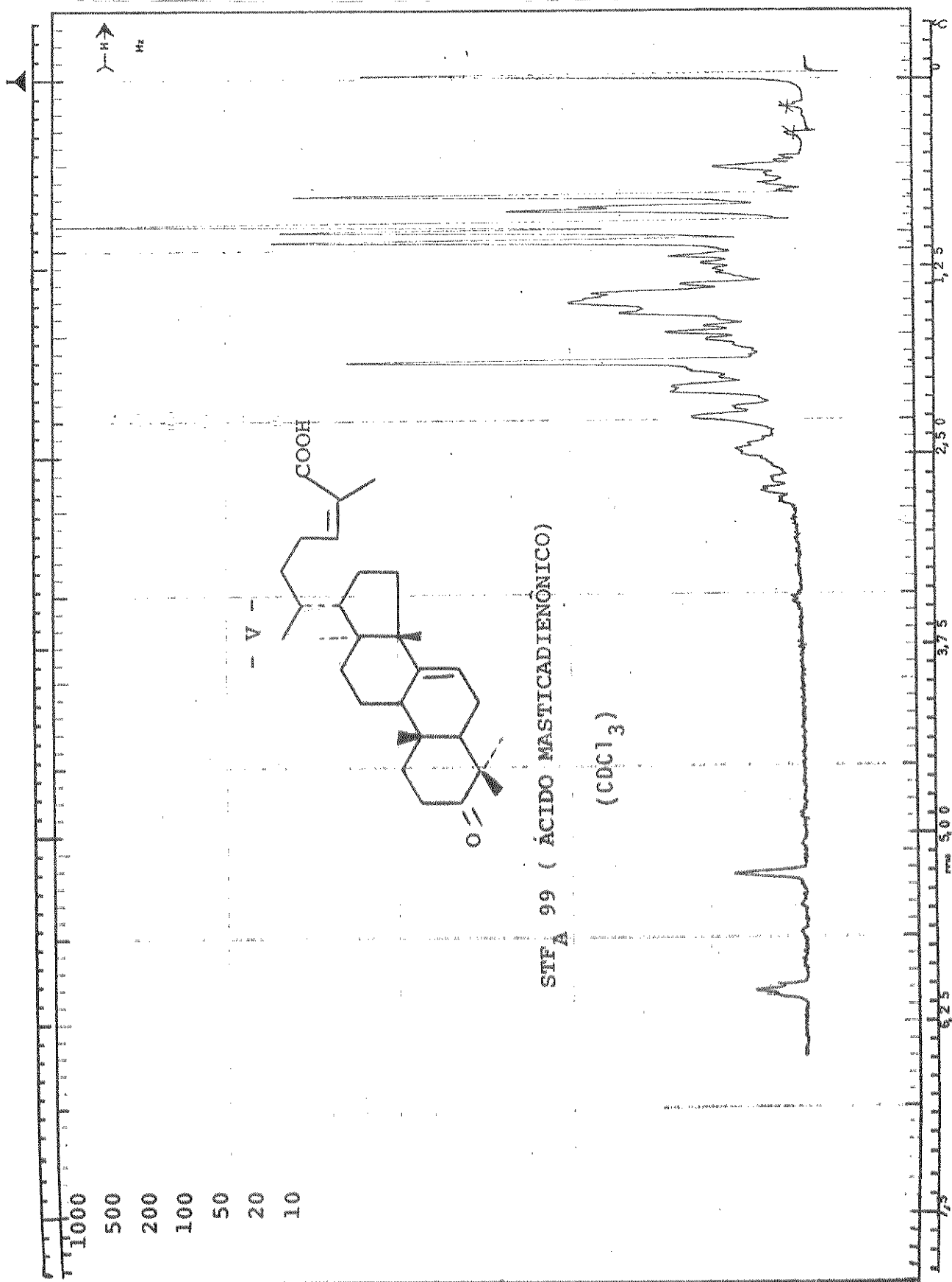


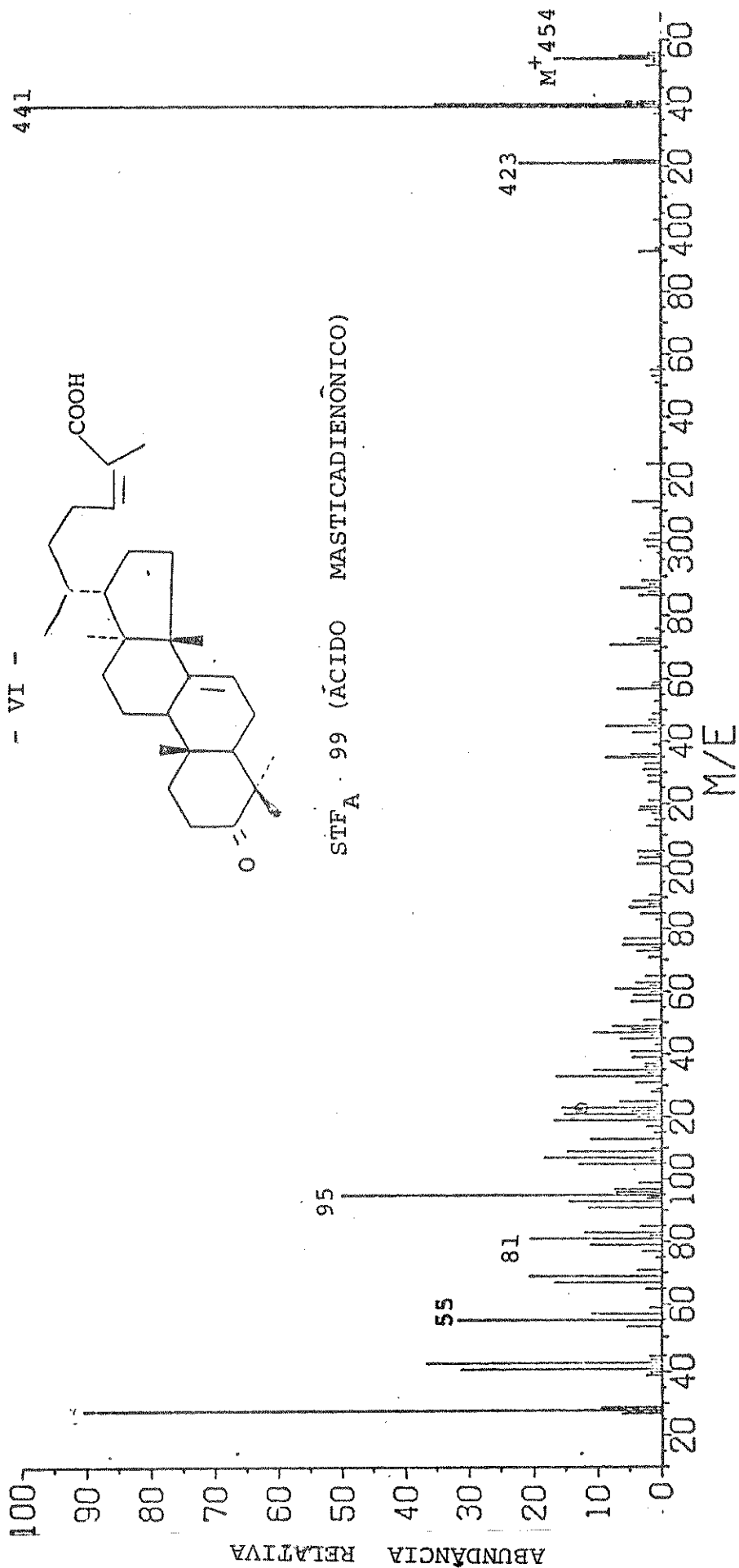


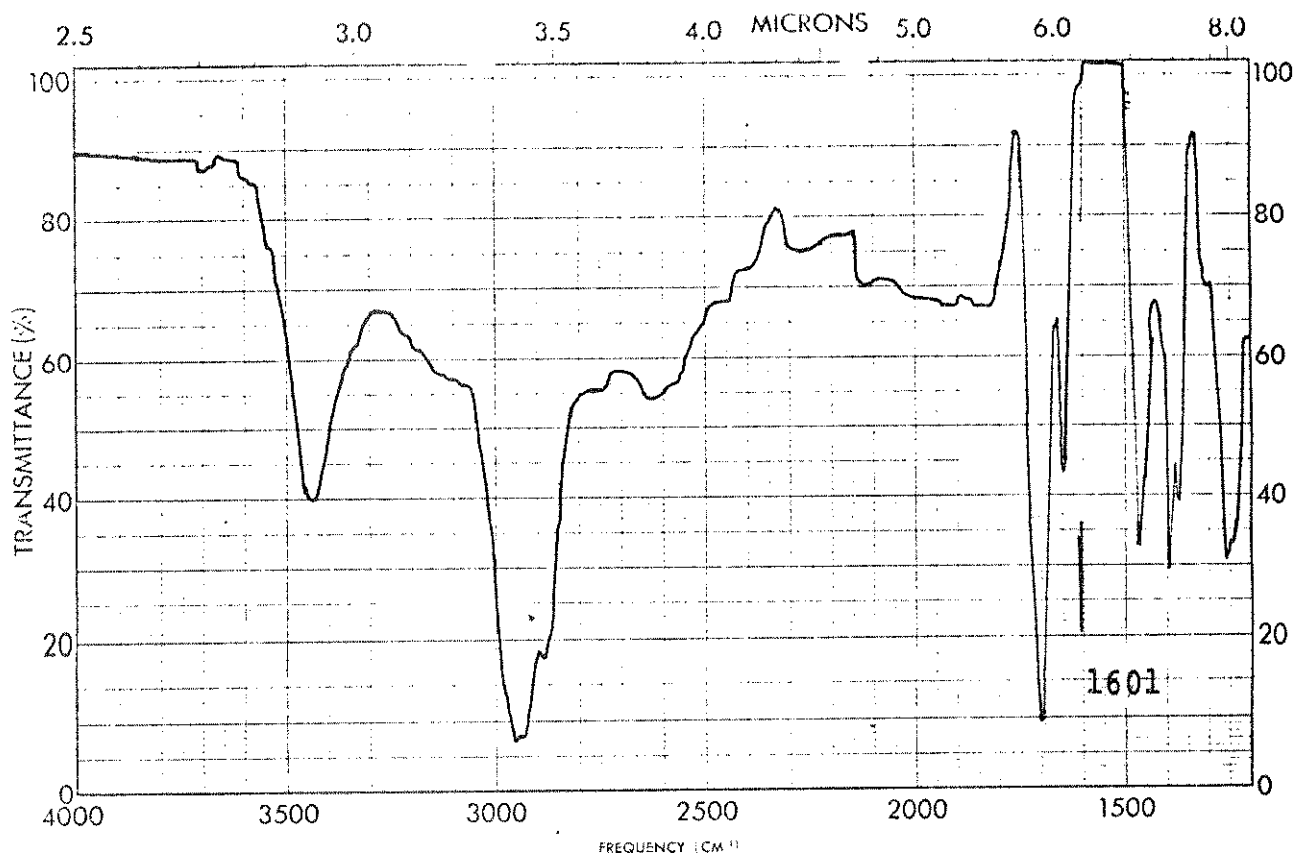
- IV - STF_A 99 (ÁCIDO MASTICADIENÔNICO)



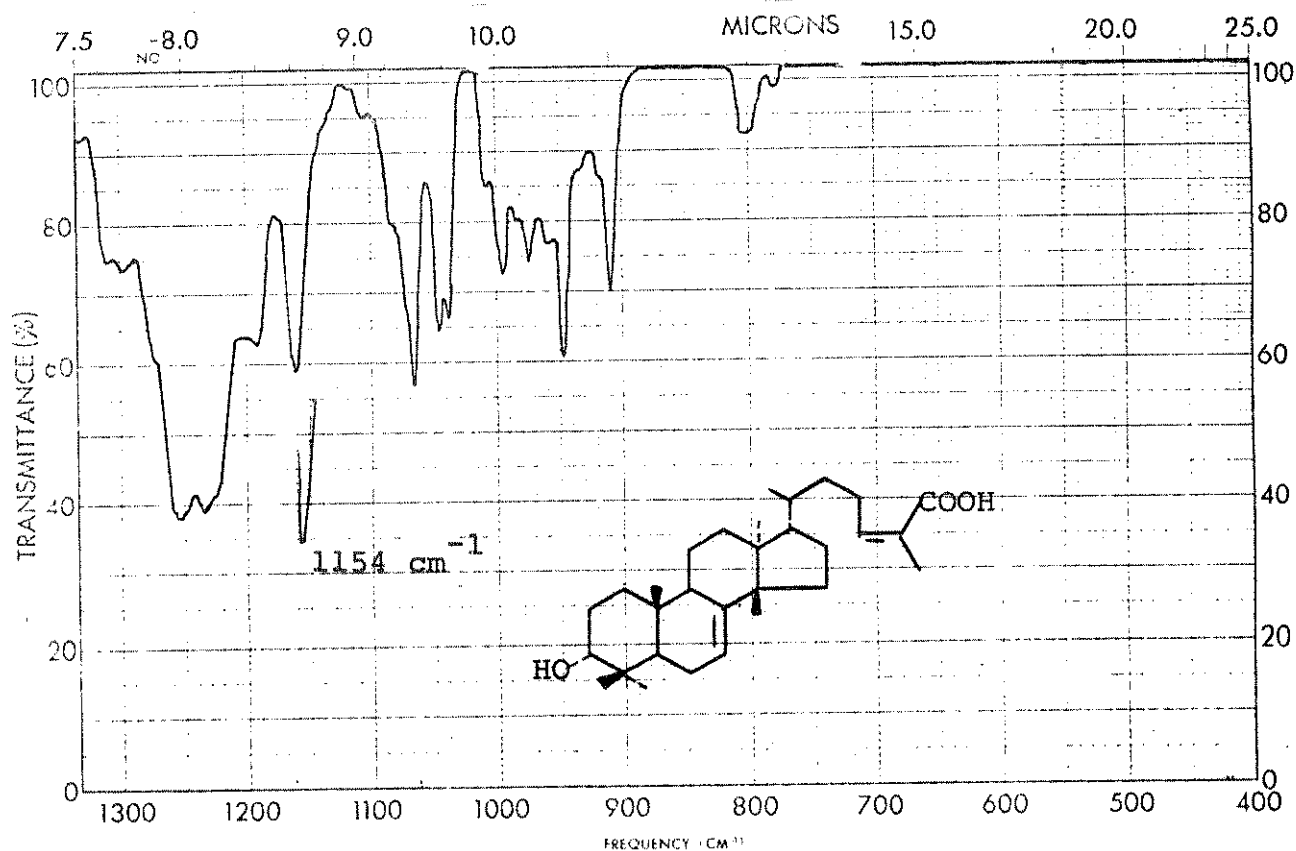
Referência: filme de poliestireno



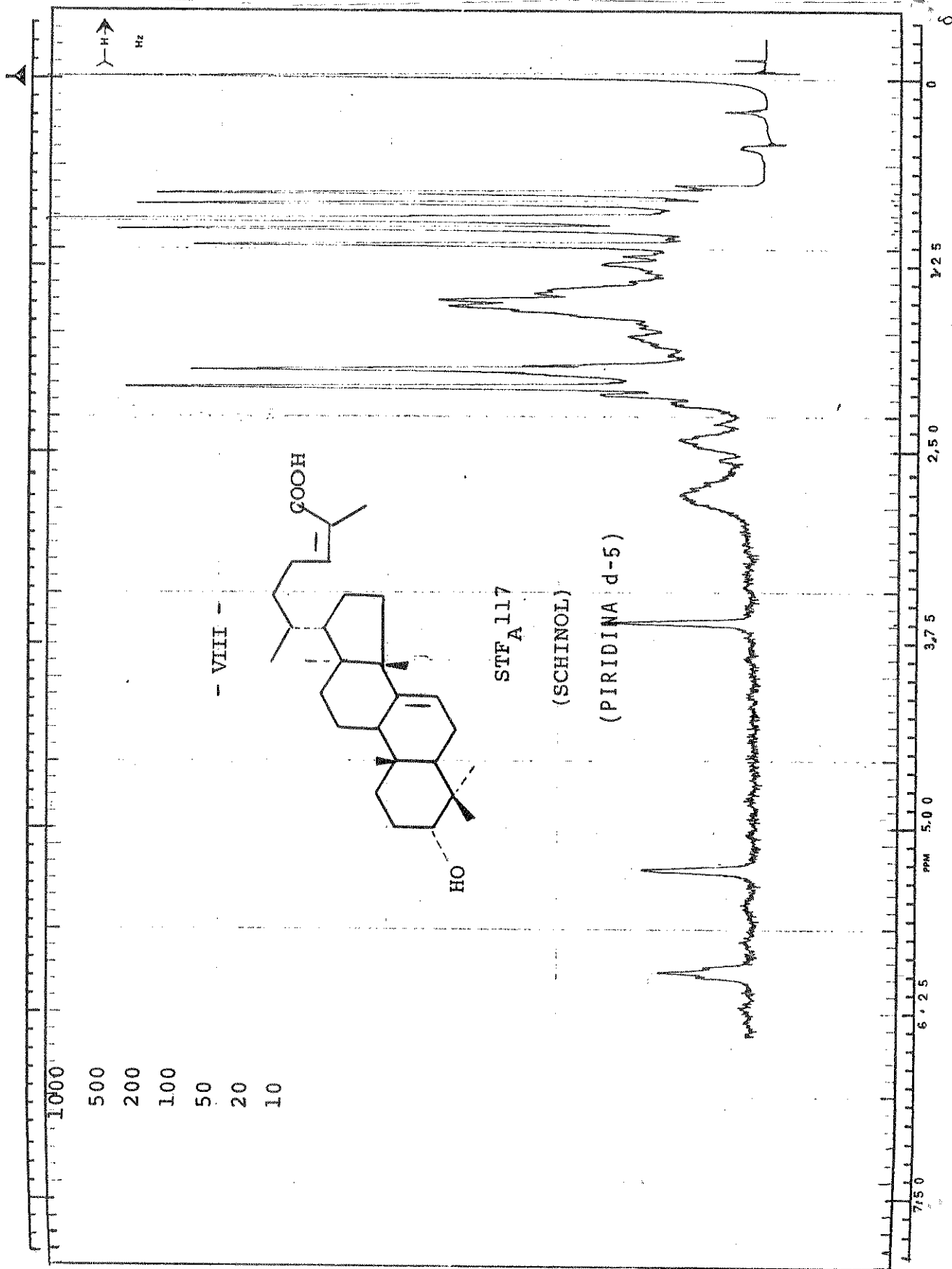




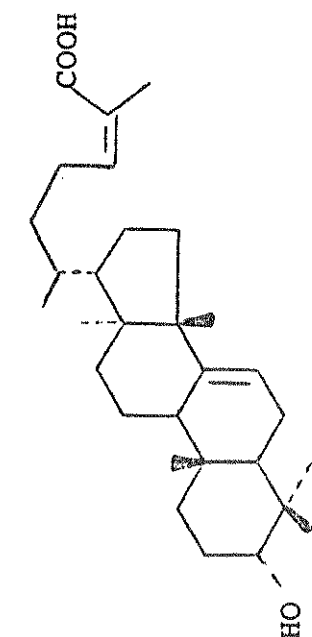
- VII - STF_A 117 (SCHINOL)



Referência: filme de poliestireno

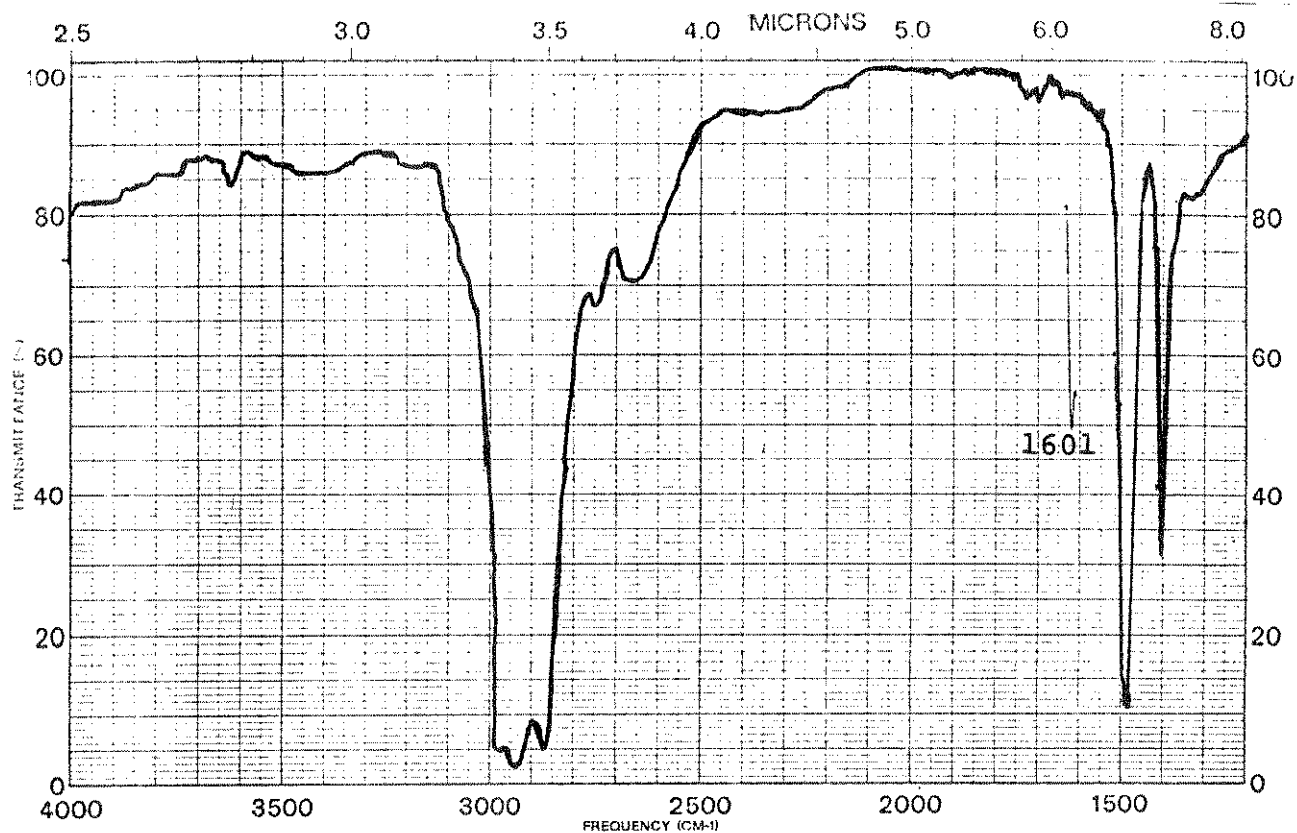


- IX -

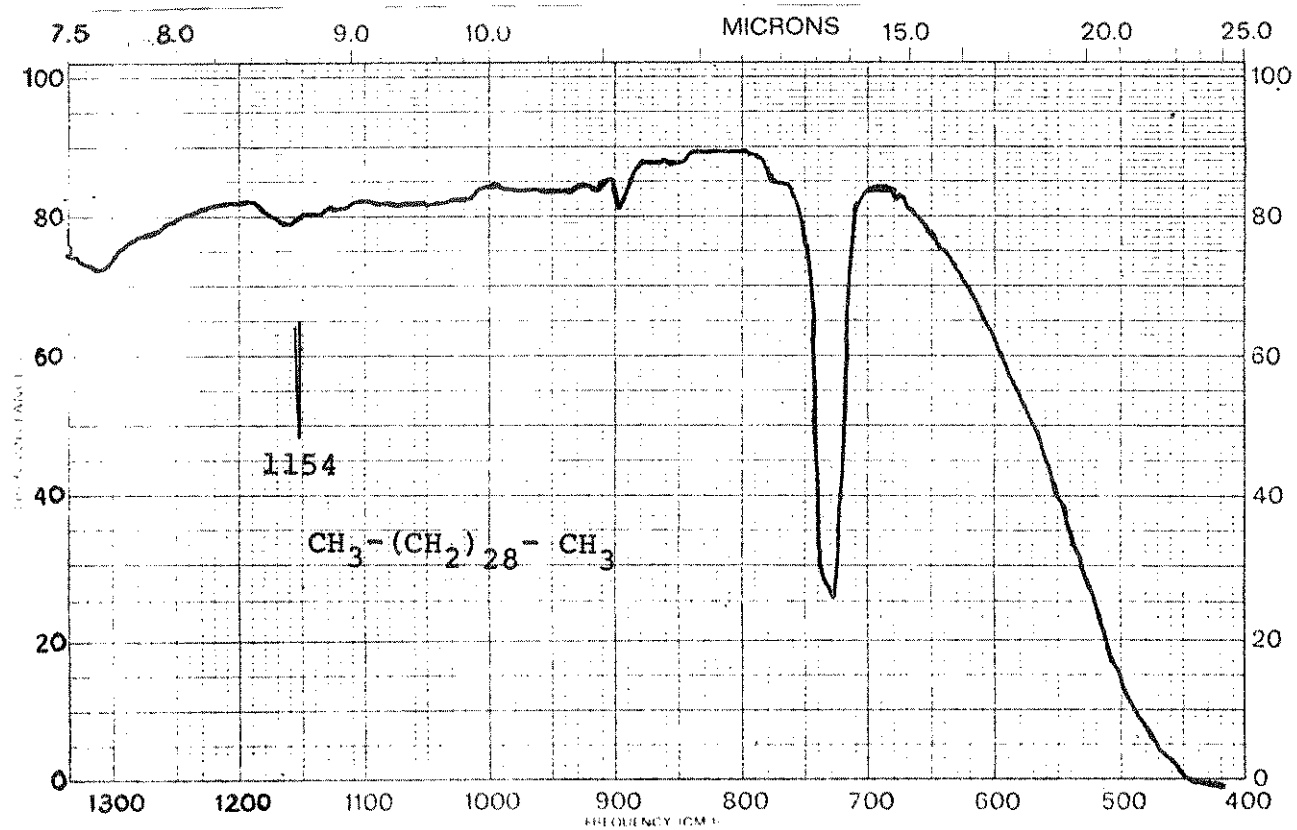


STF_A 117 (SCHINOL)





- X - STF_N 5 (N-TRIAÇONTANO)



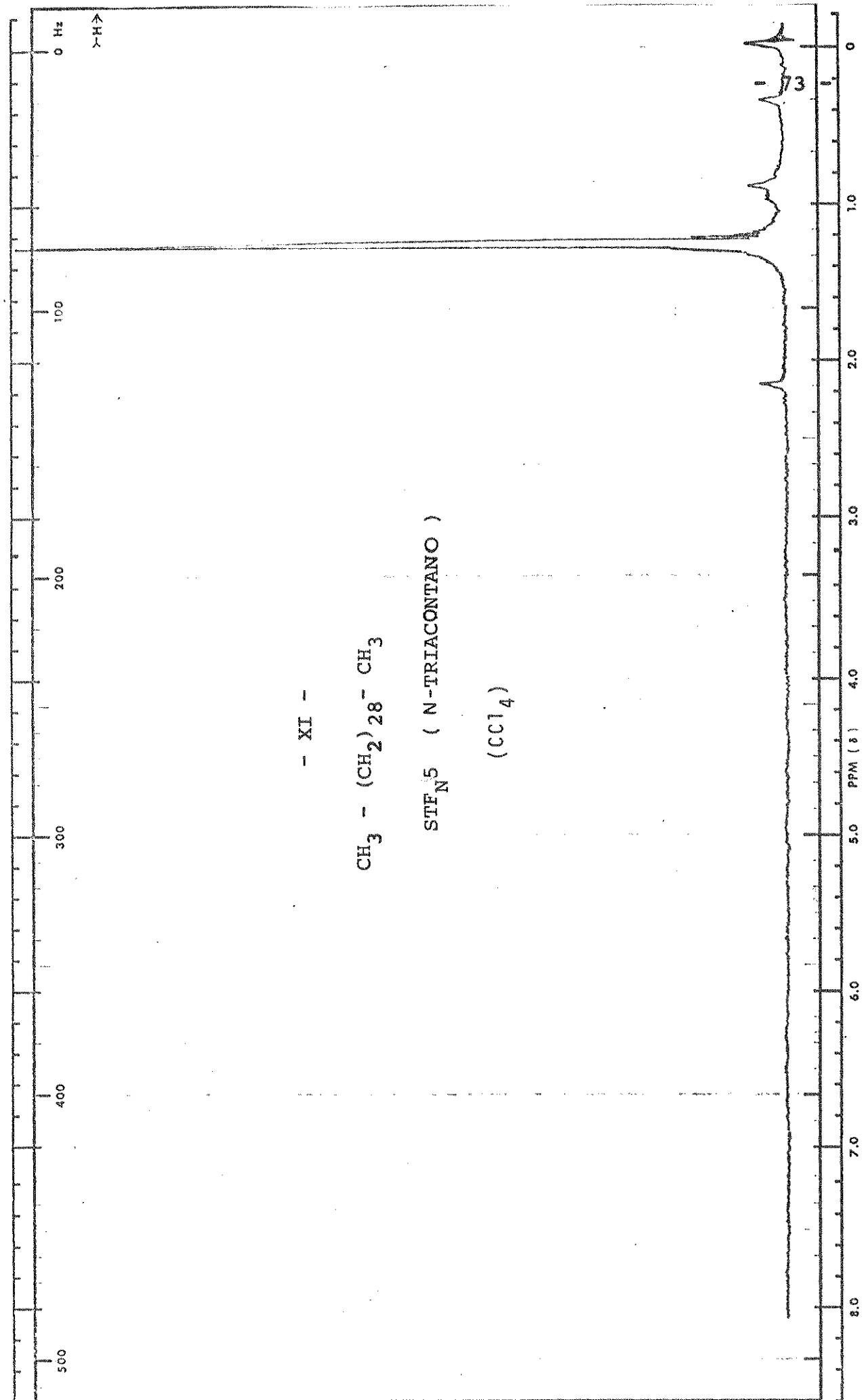
Referência: filme de poliestireno.

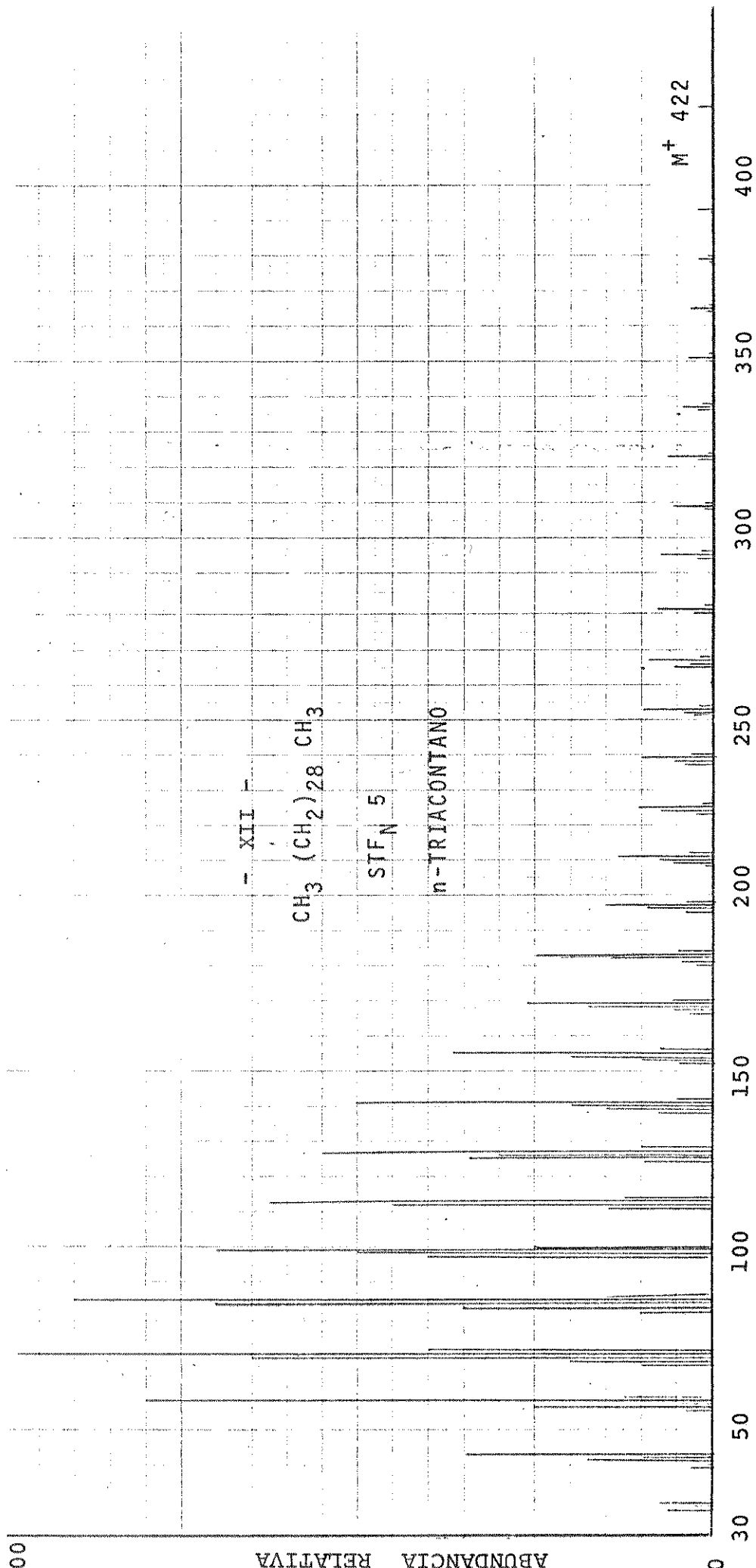


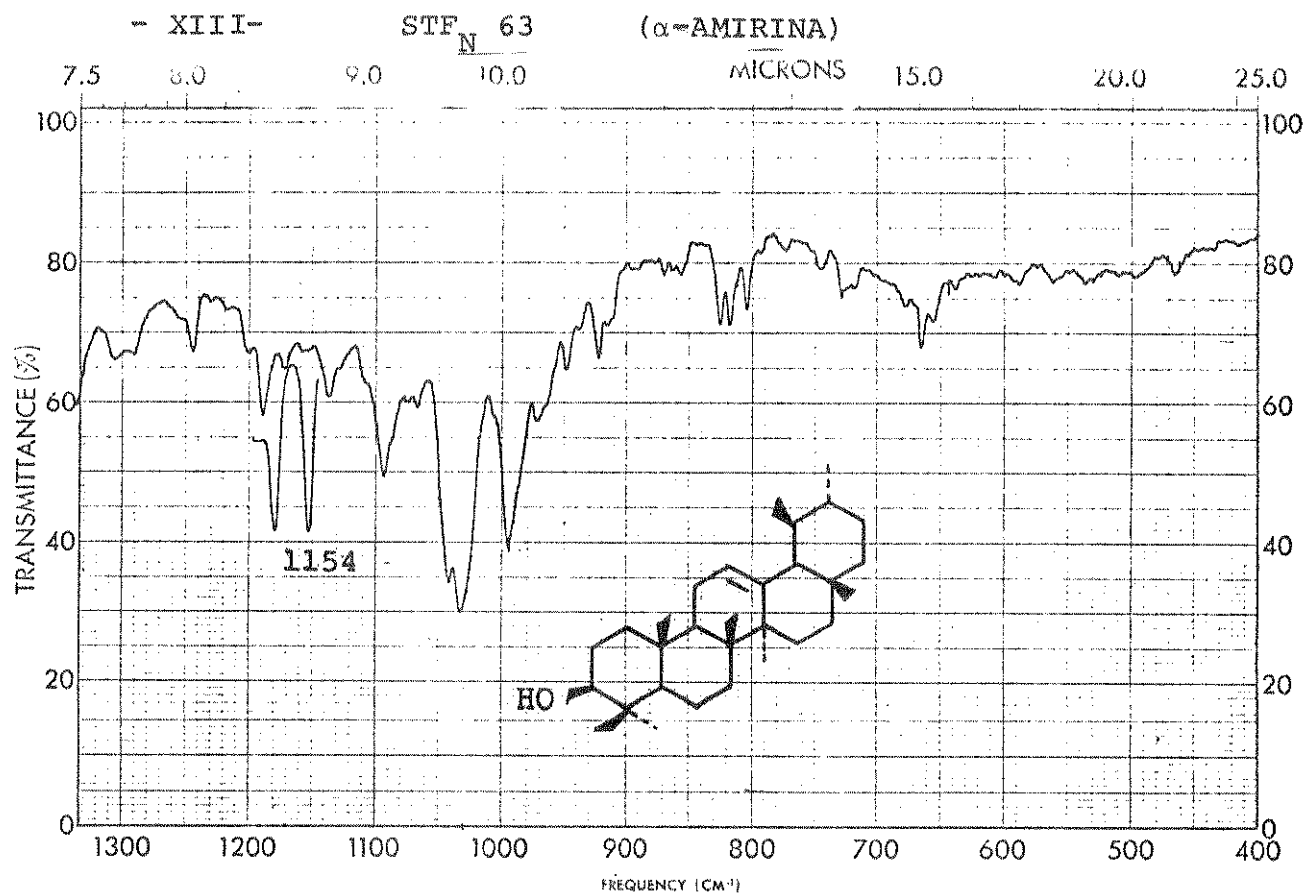
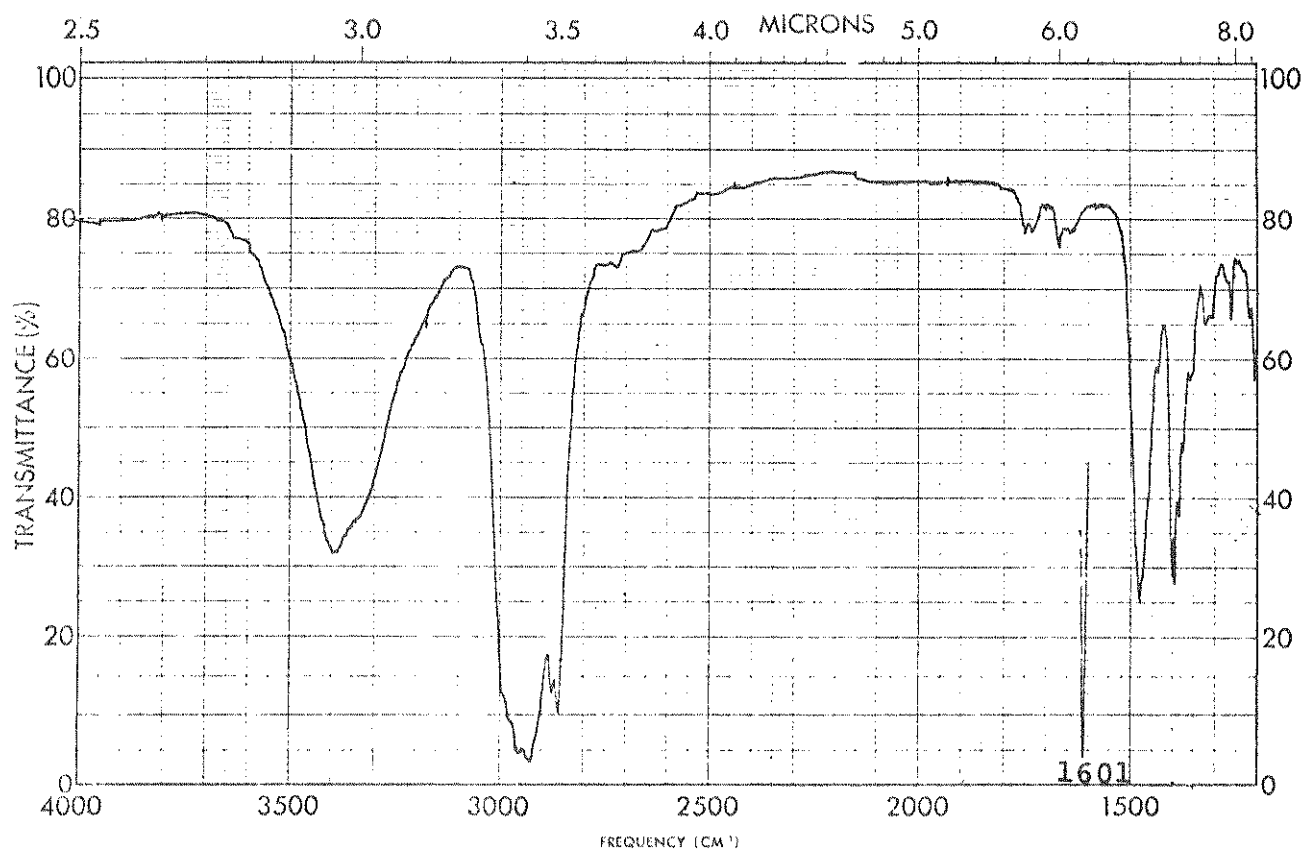
- XI -

STF_N 5 (N-TRIACONTANO)

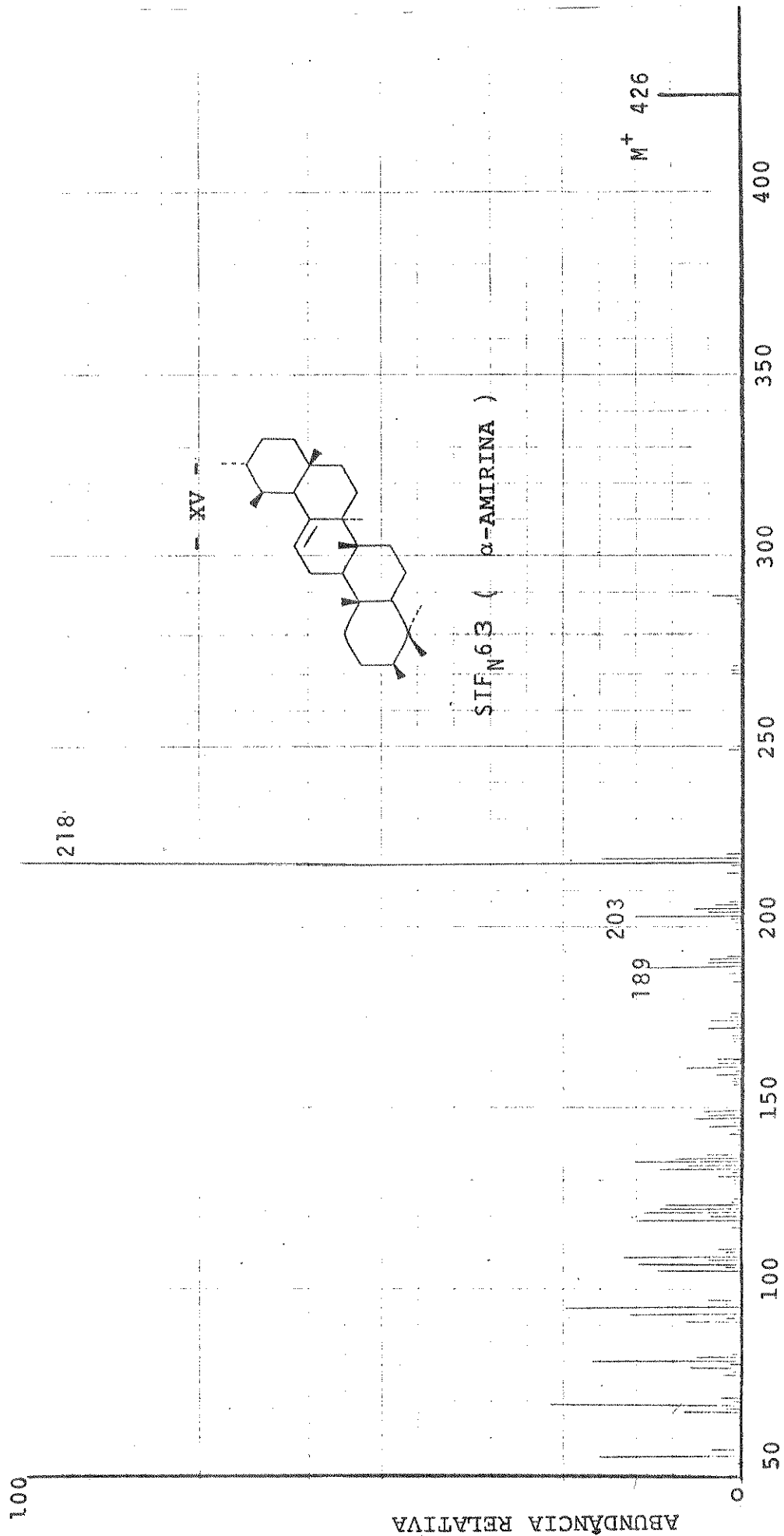
(CCl₄)

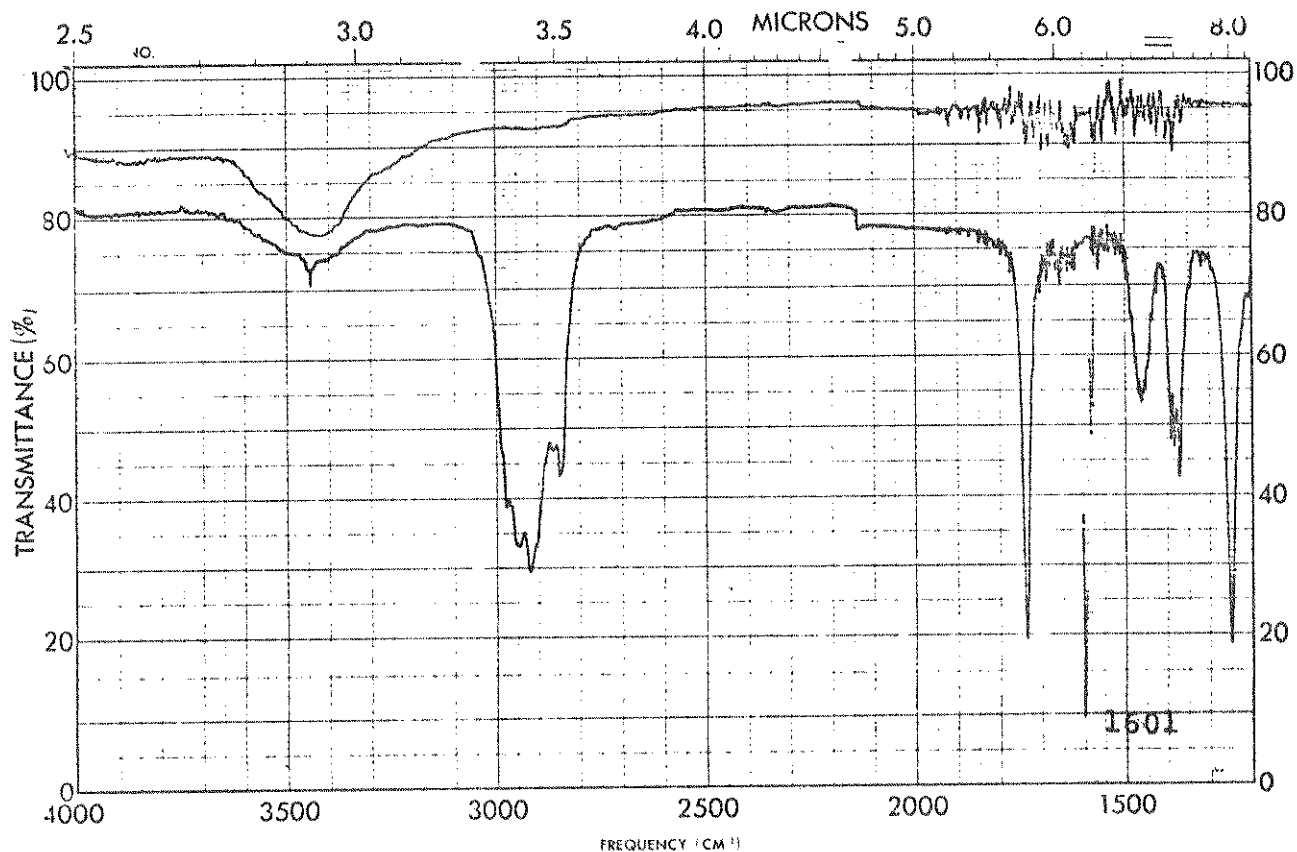




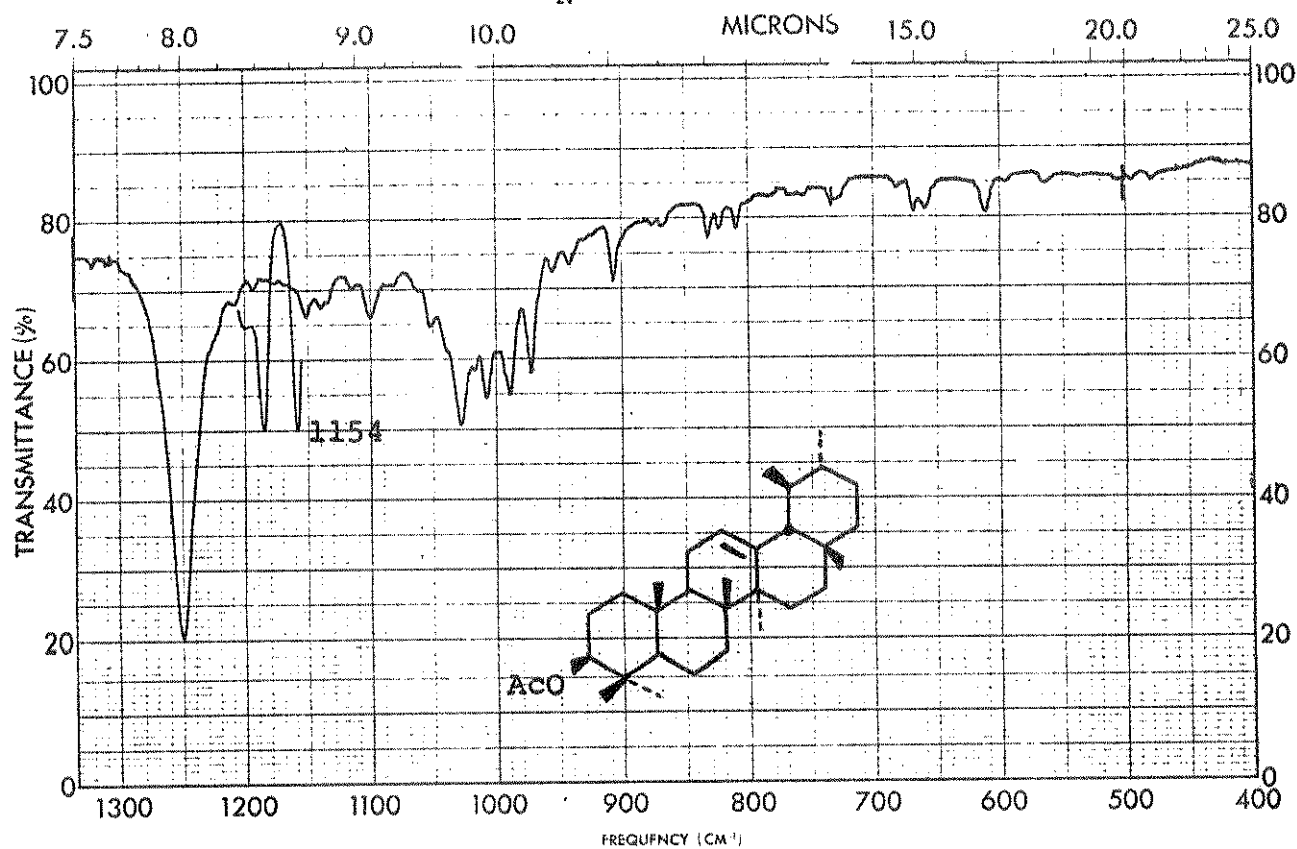


Referência: filme de poliestireno.





- XVI - ACETATO DE STF_N 63 (ACETATO DE α-AMIRINA)



Referência: filme de poliestireno.



小正人

0 H₂

100

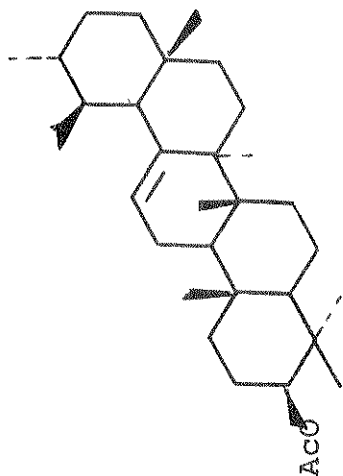
200

300

400

500

- XVII -



ACETATO DE STF_N 63

(ACETATO DE α -AMIRINA)

(CCl₄)

79

0

1.0

2.0

3.0

4.0

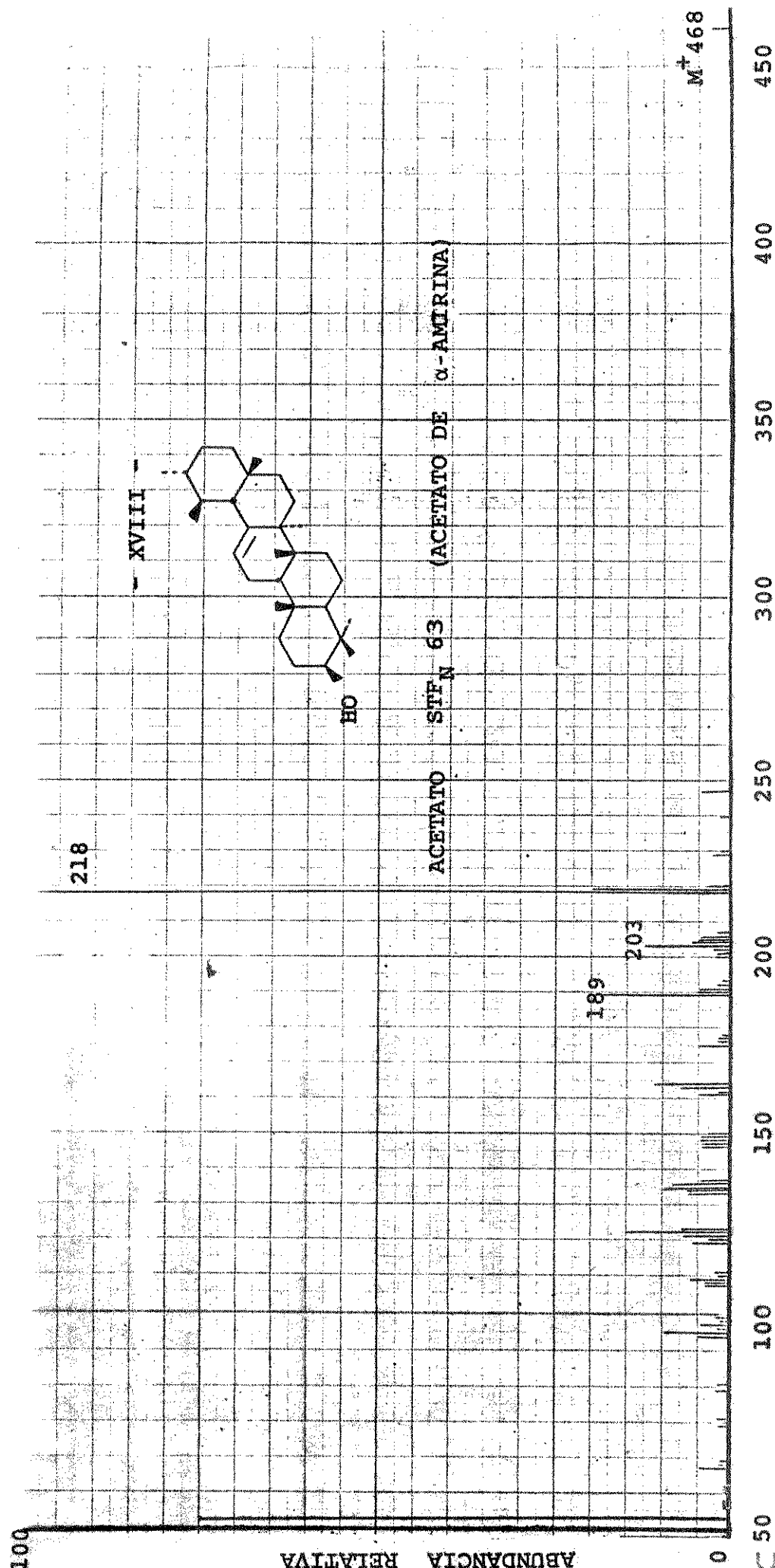
5.0

6.0

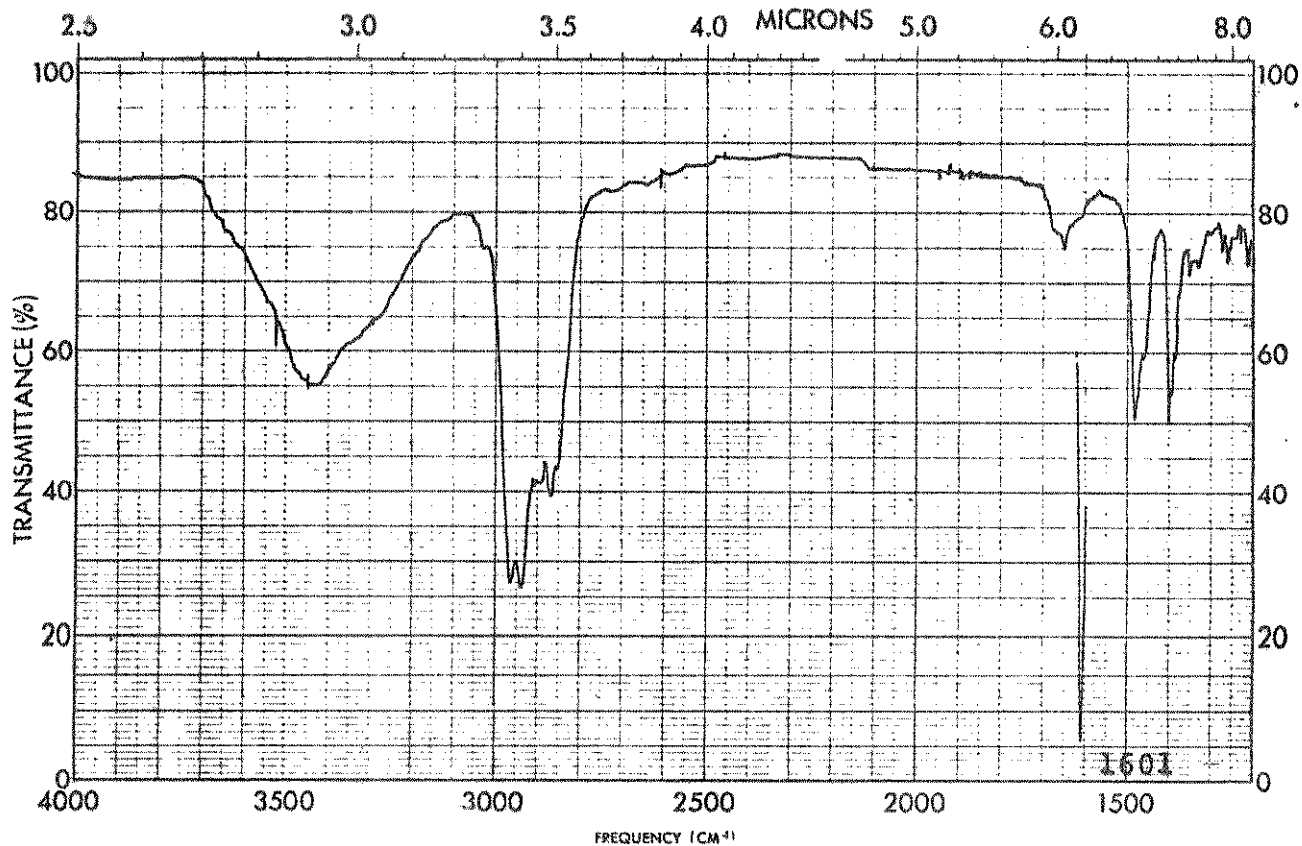
7.0

8.0

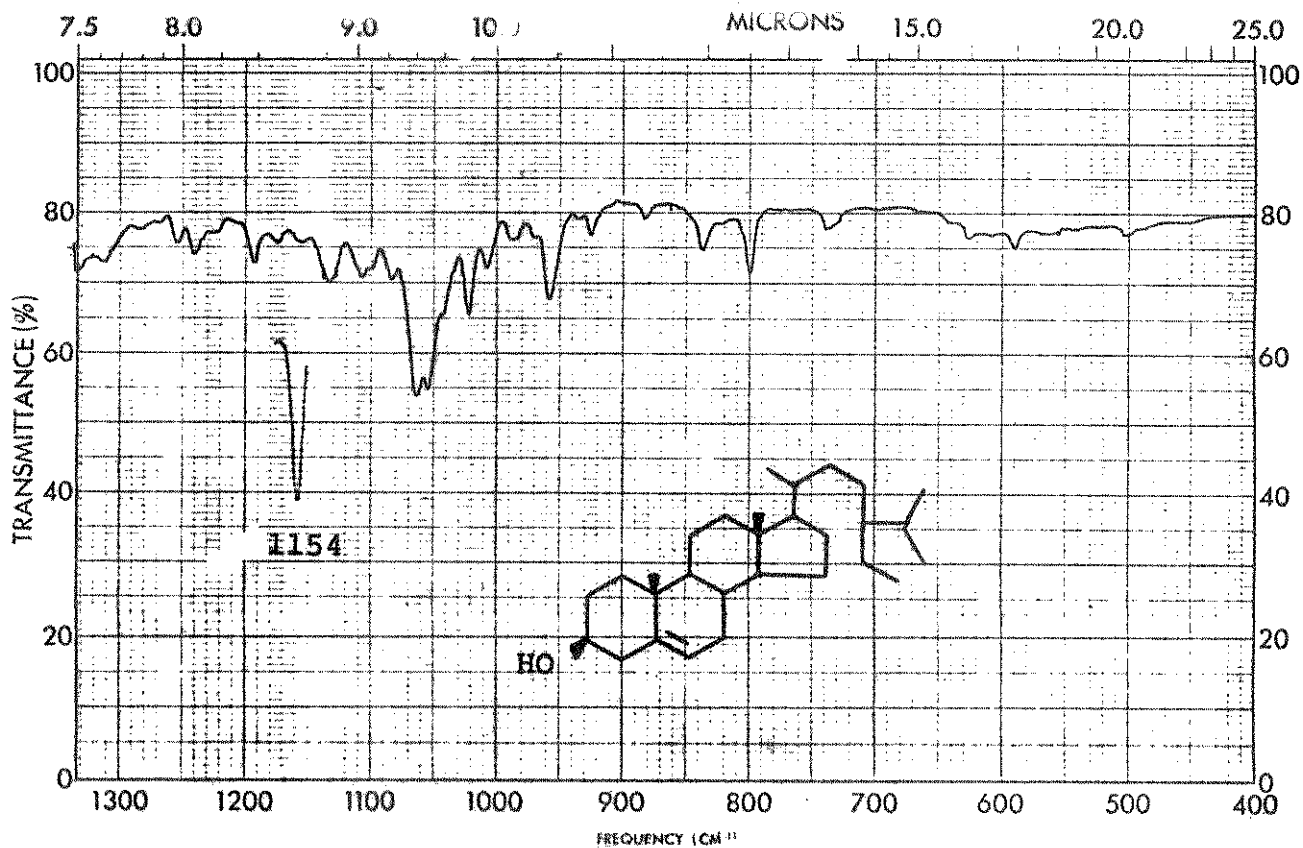
PPM (δ)



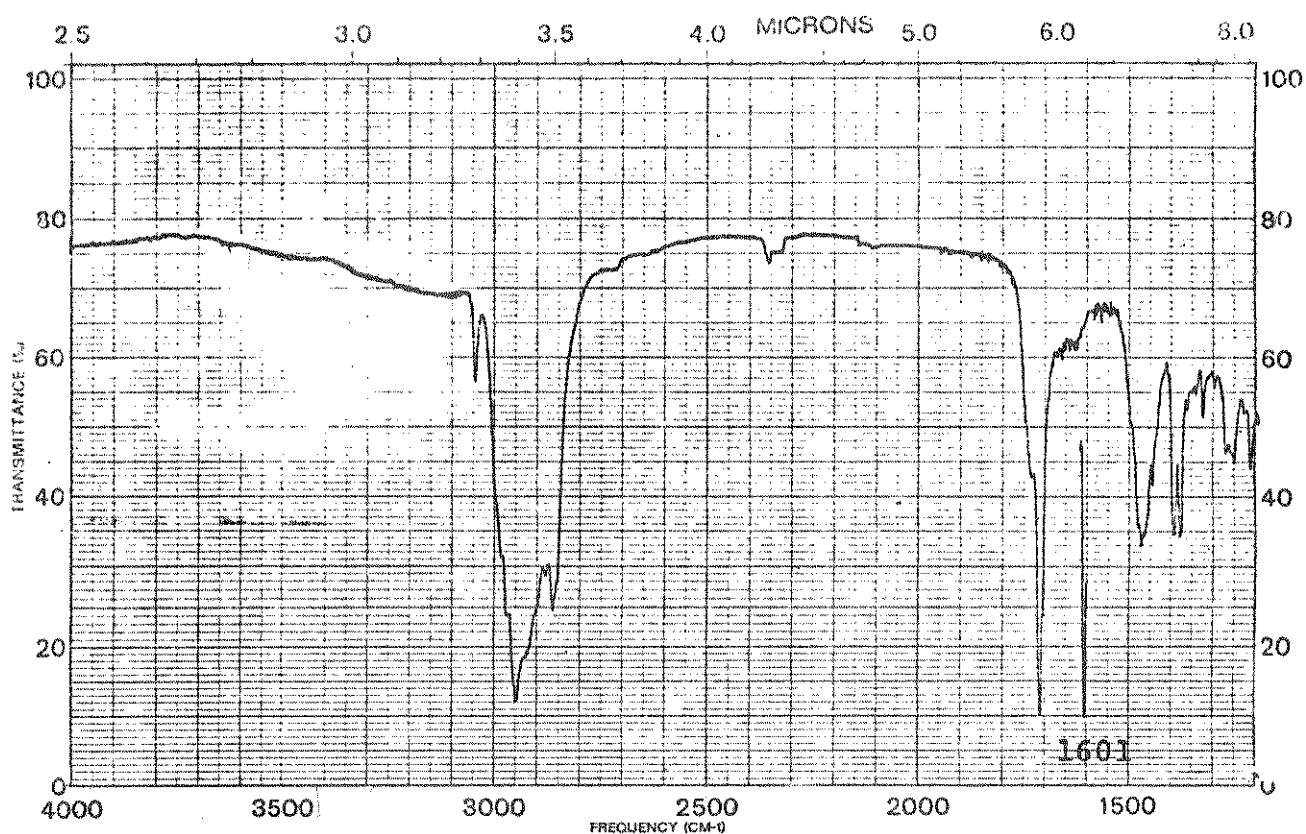
M/E , 80 ,



- XIX - STF_N 78 (β-SITOSTEROL)

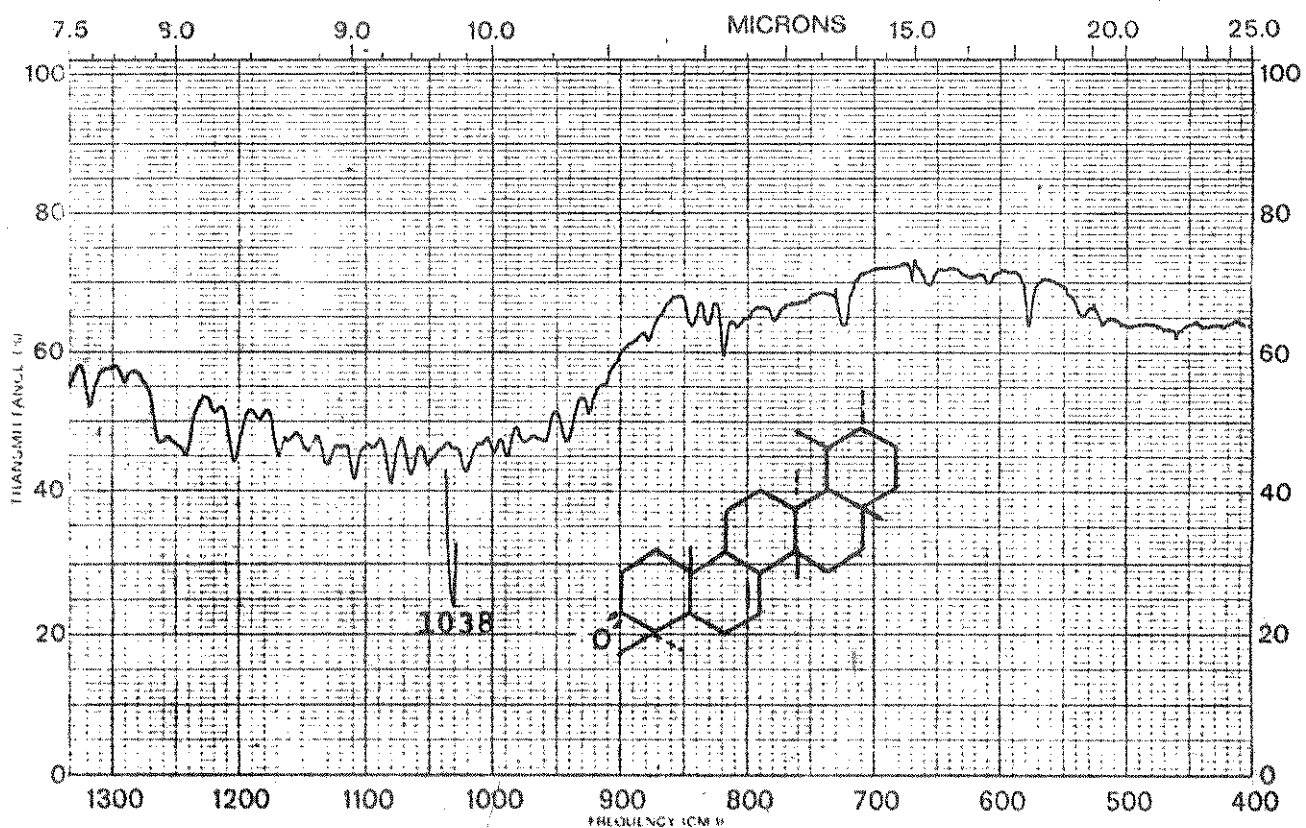


Referência: filme de poliestireno

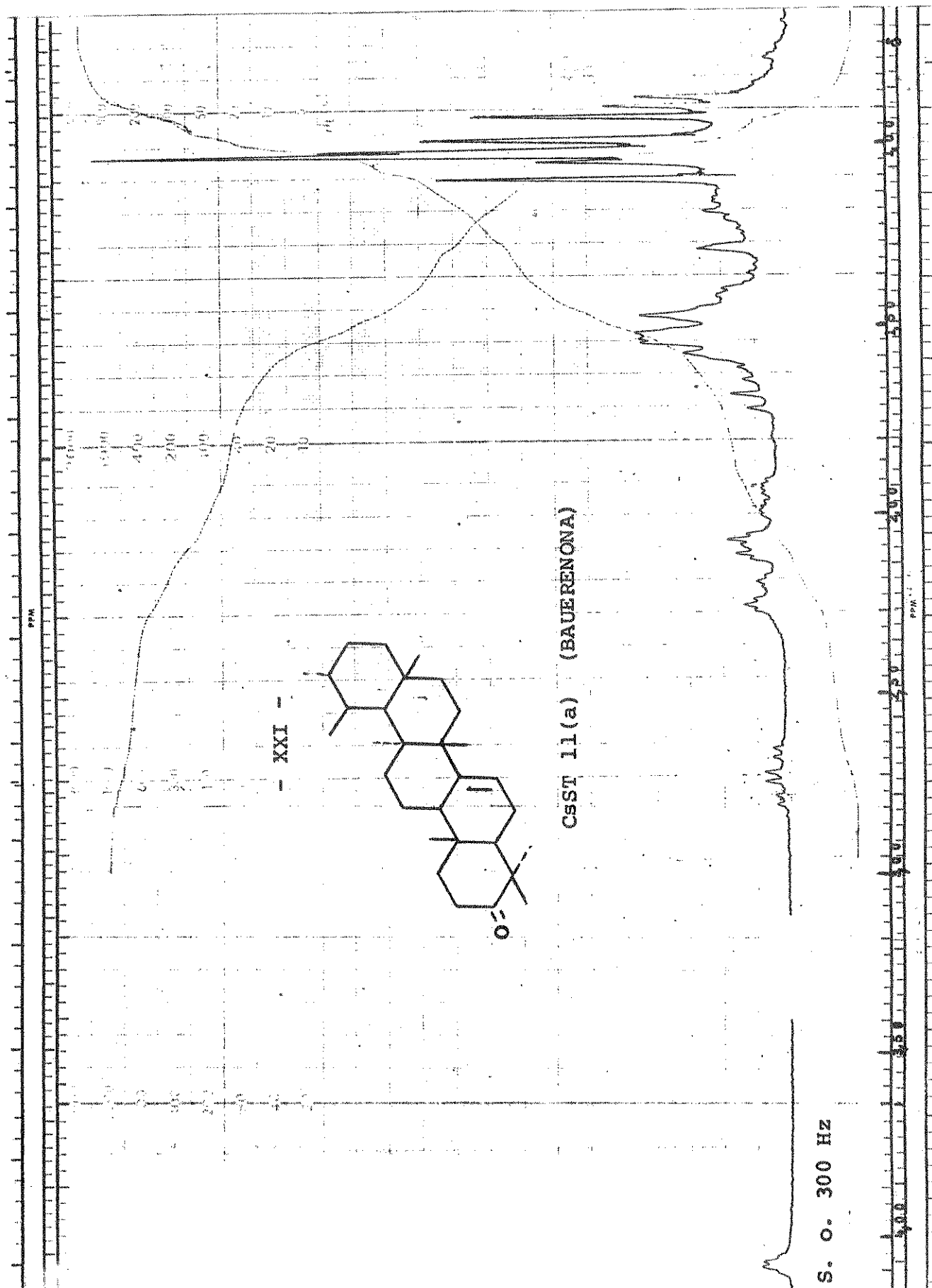


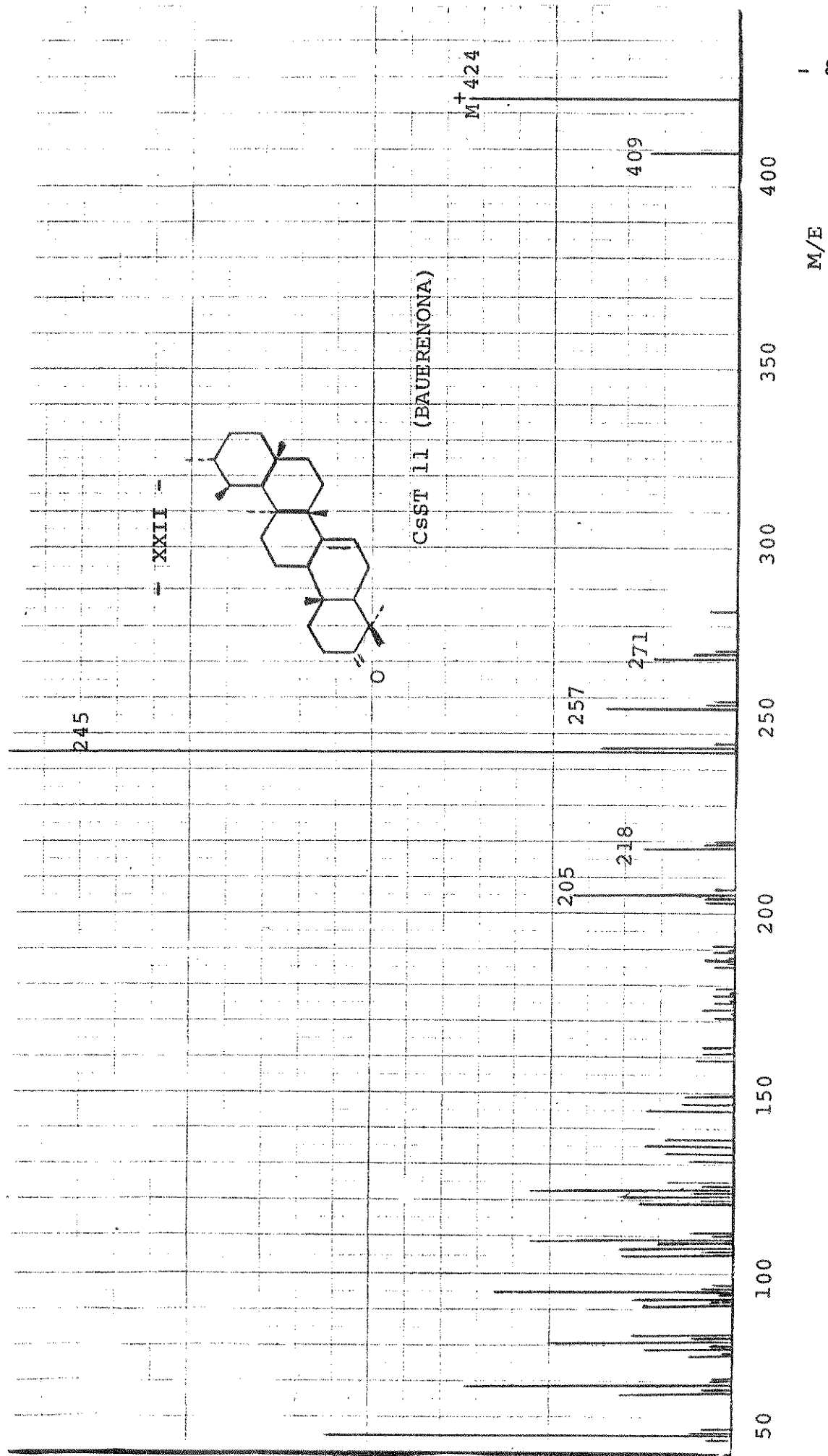
XX- CsST 11(a)

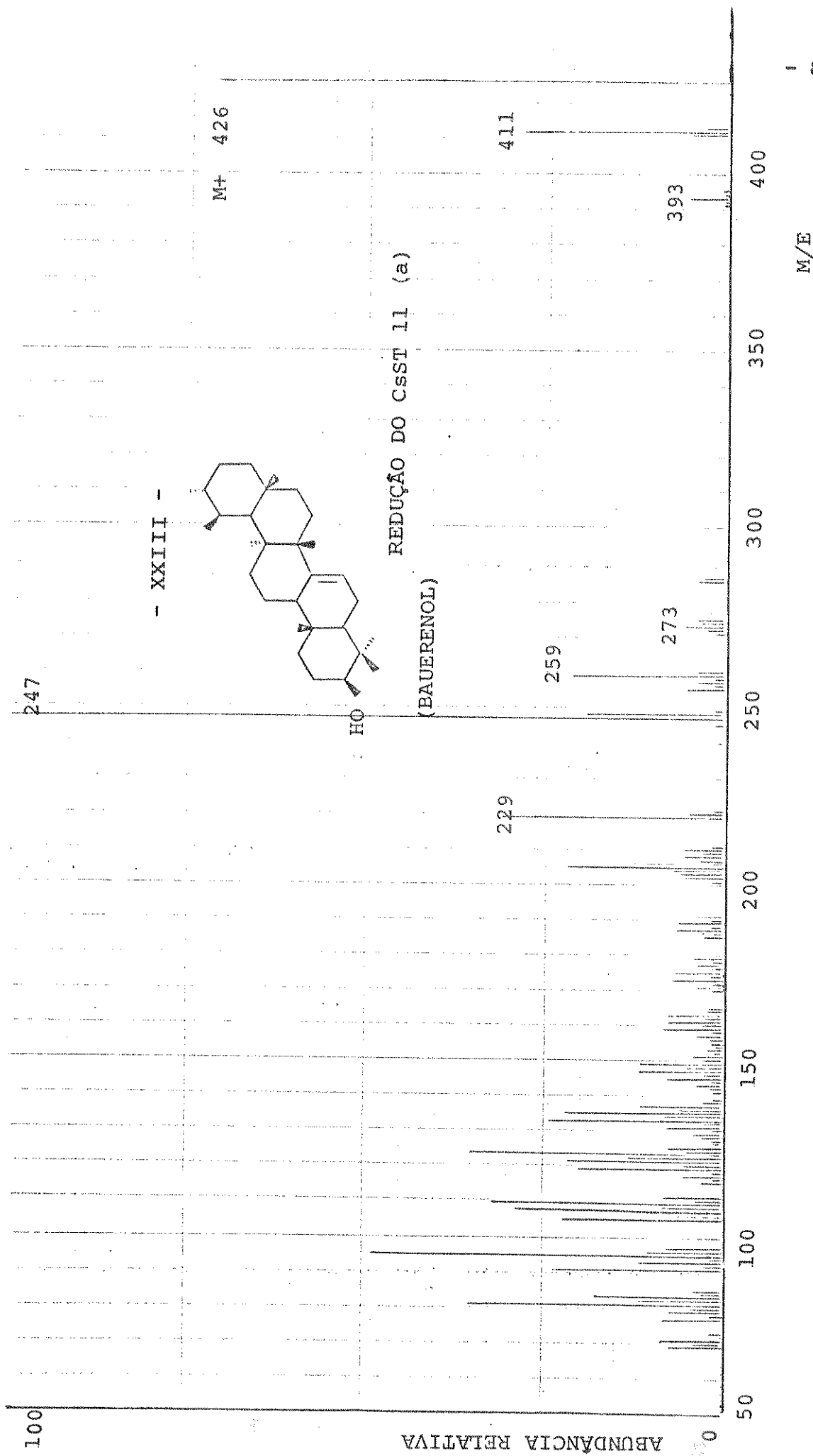
(BAUERENONA)

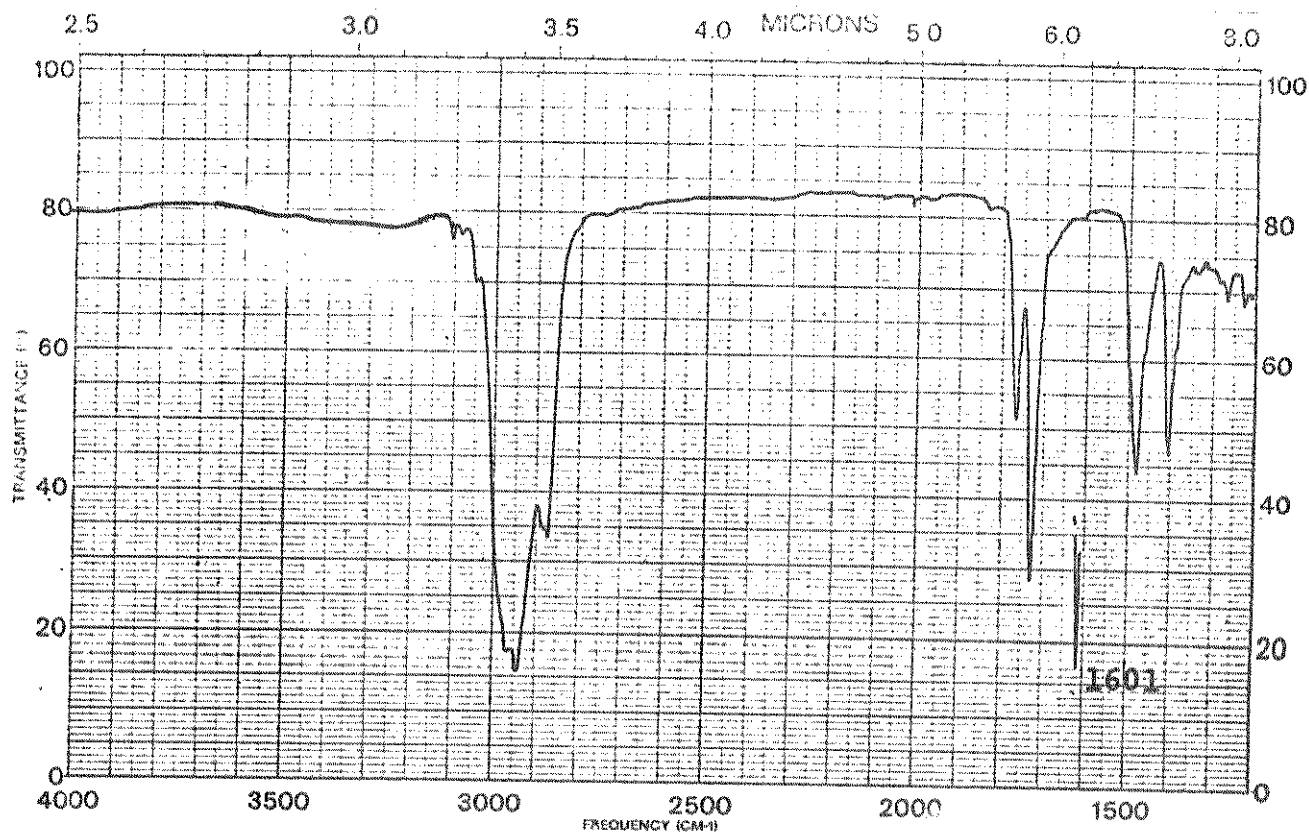


Referencia: filme de poliestireno



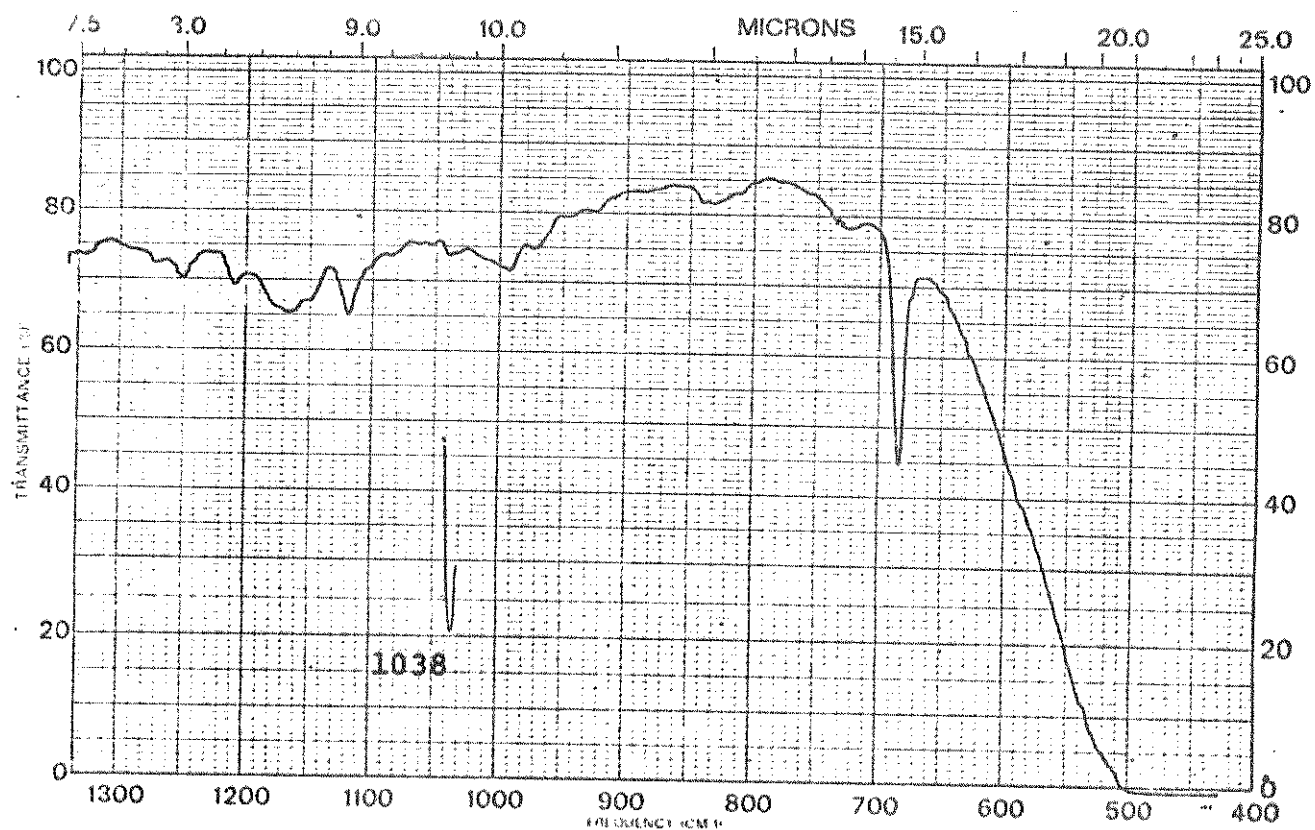




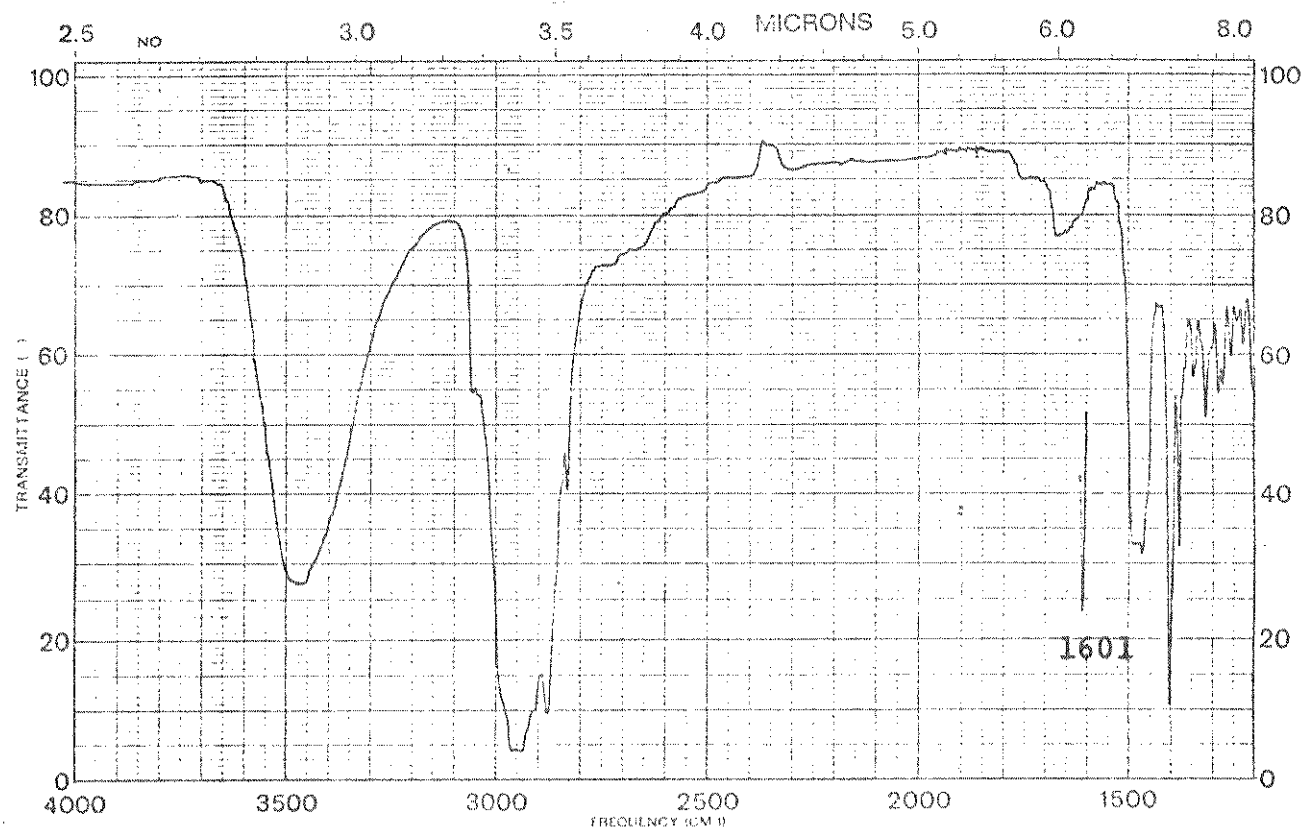


- XXIV -

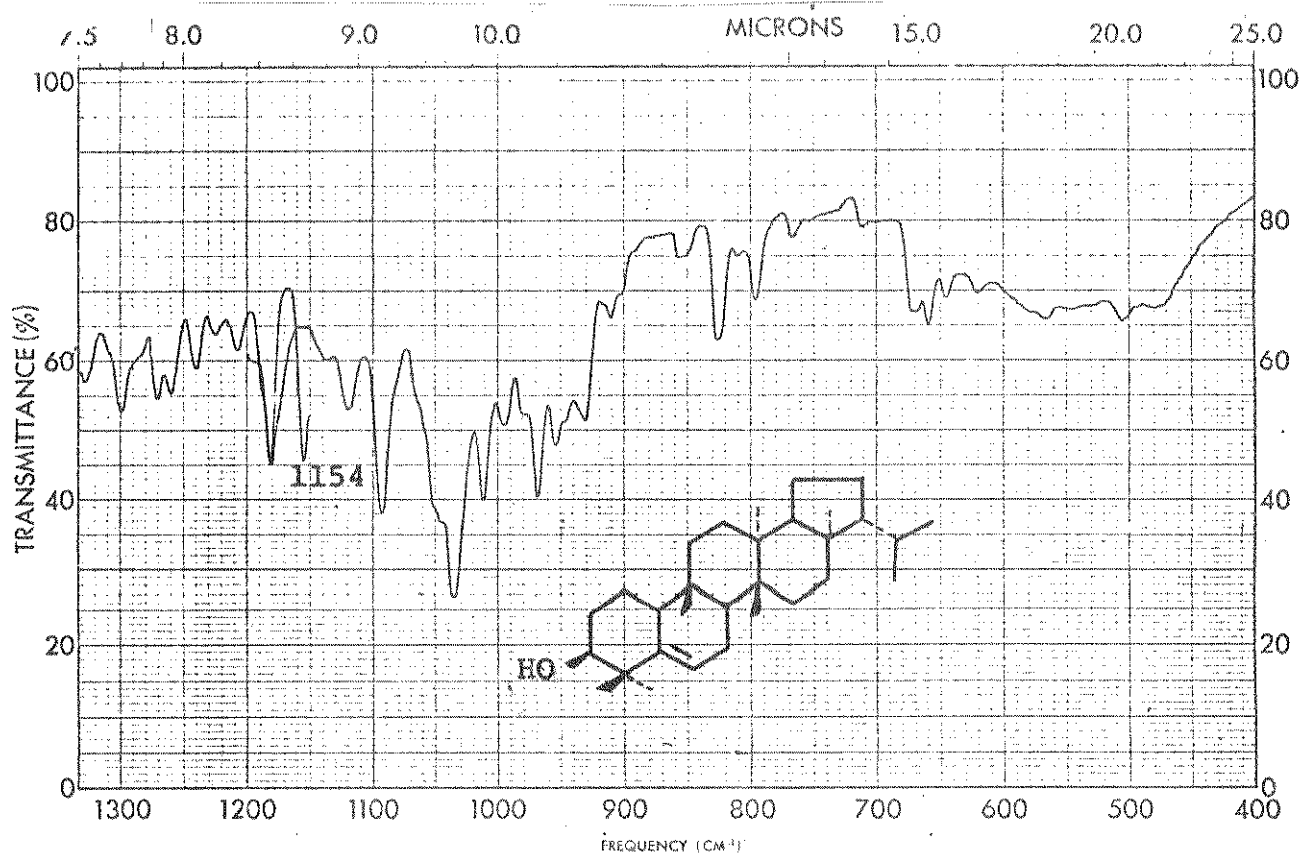
CsST 11(b)



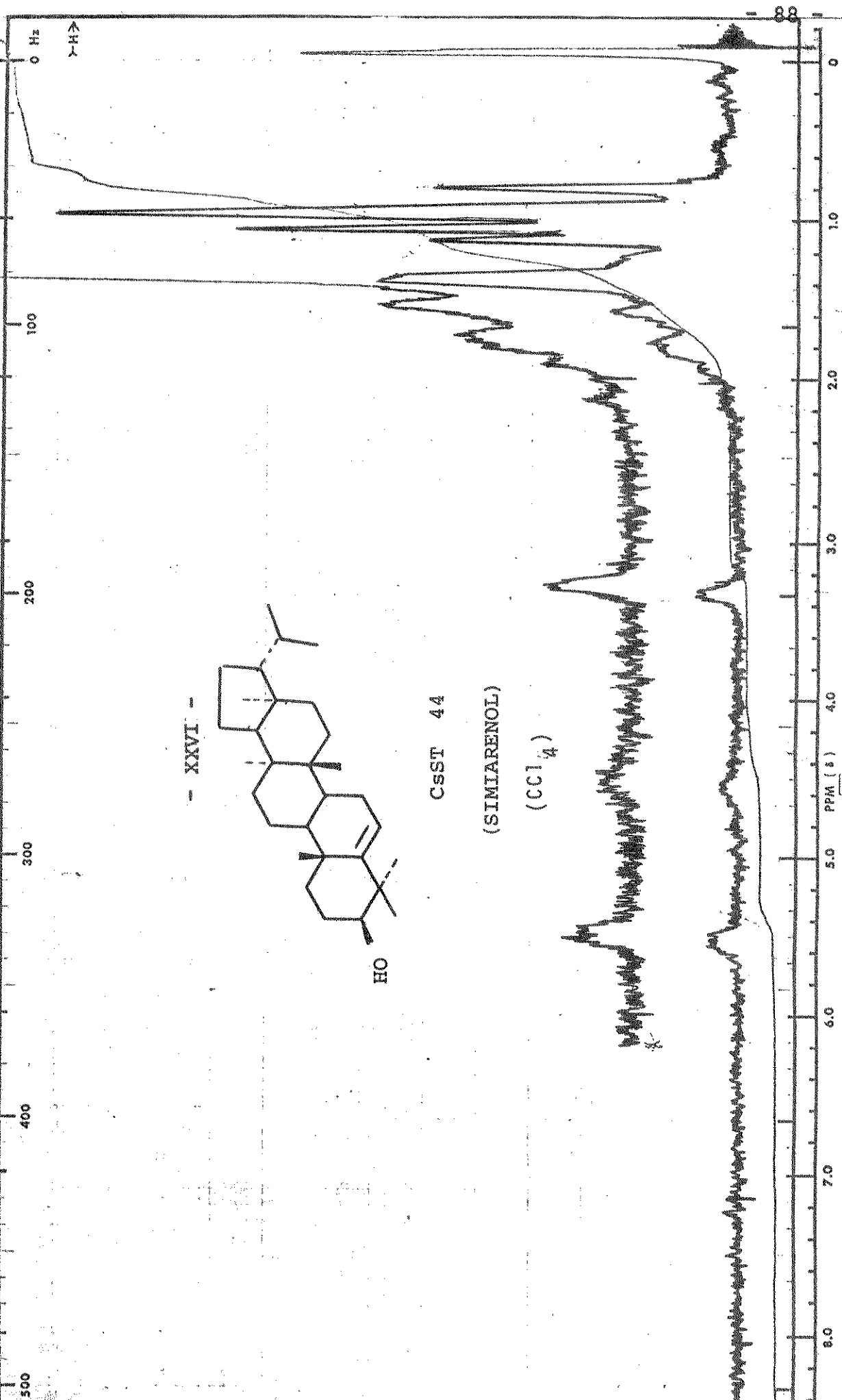
Referência: filme de poliestireno



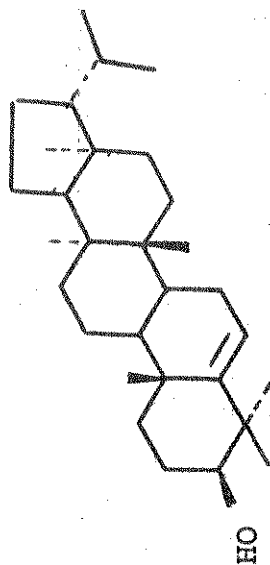
- XXV - CsST 44 (SIMIARENOL)



Referência: filme de poliestireno.



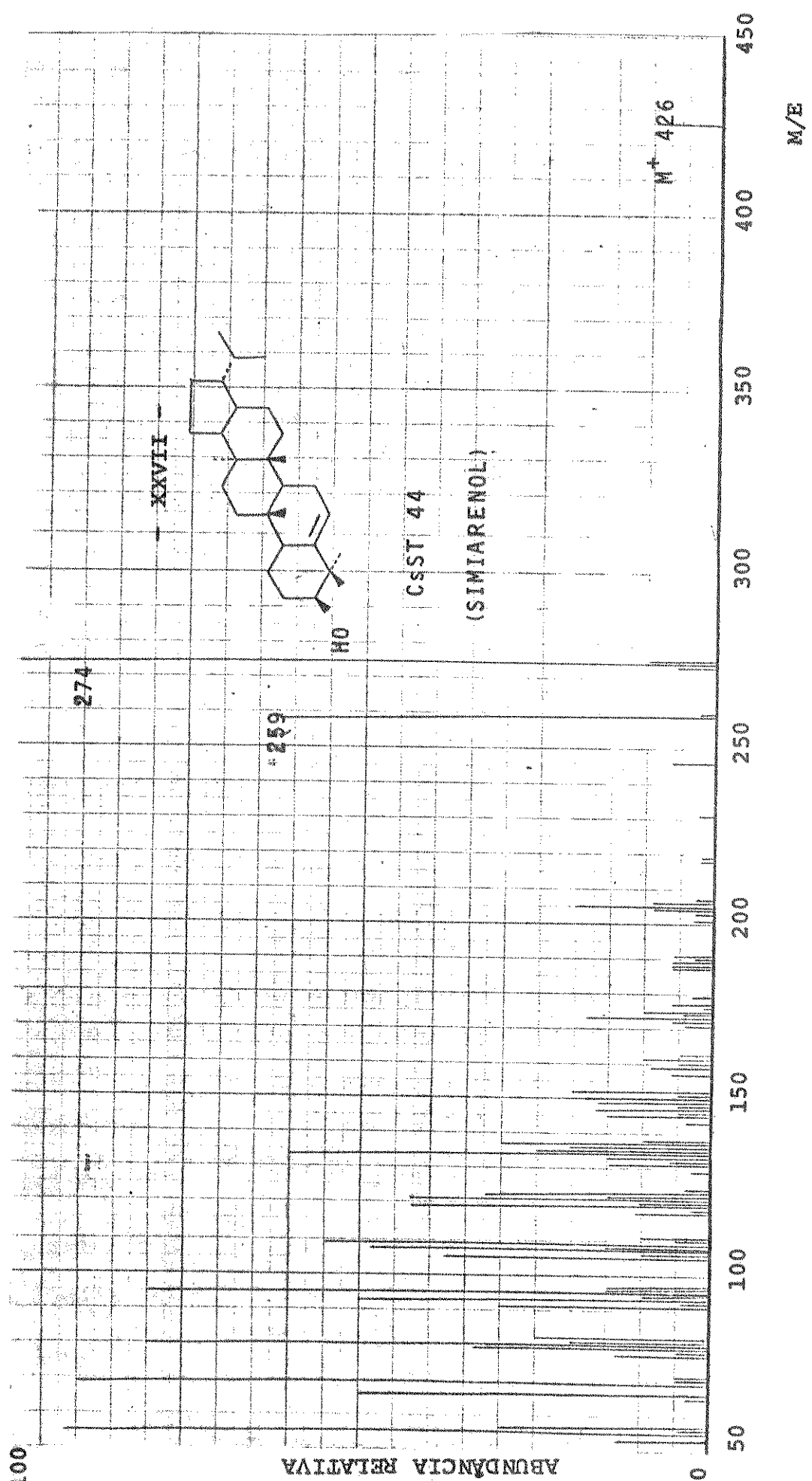
- XXVI -

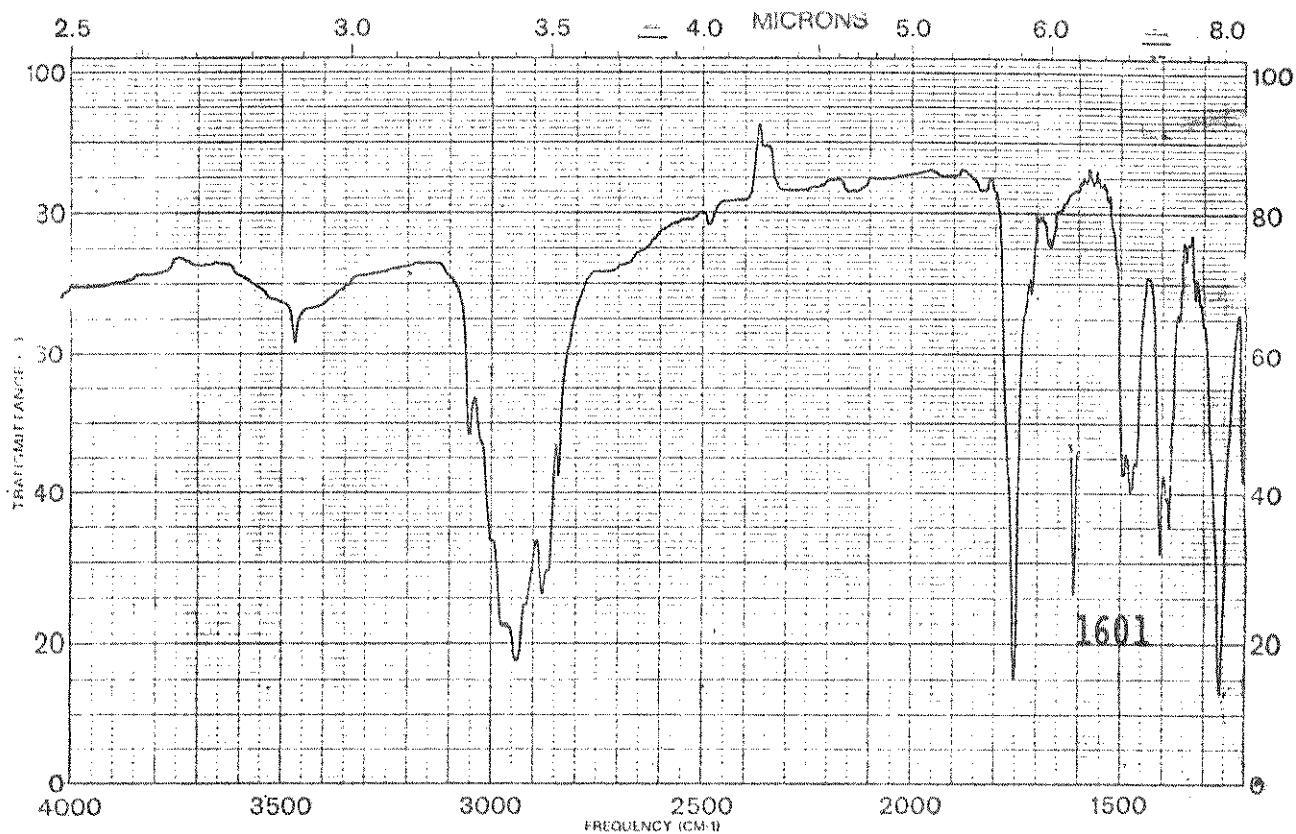


CSST 44

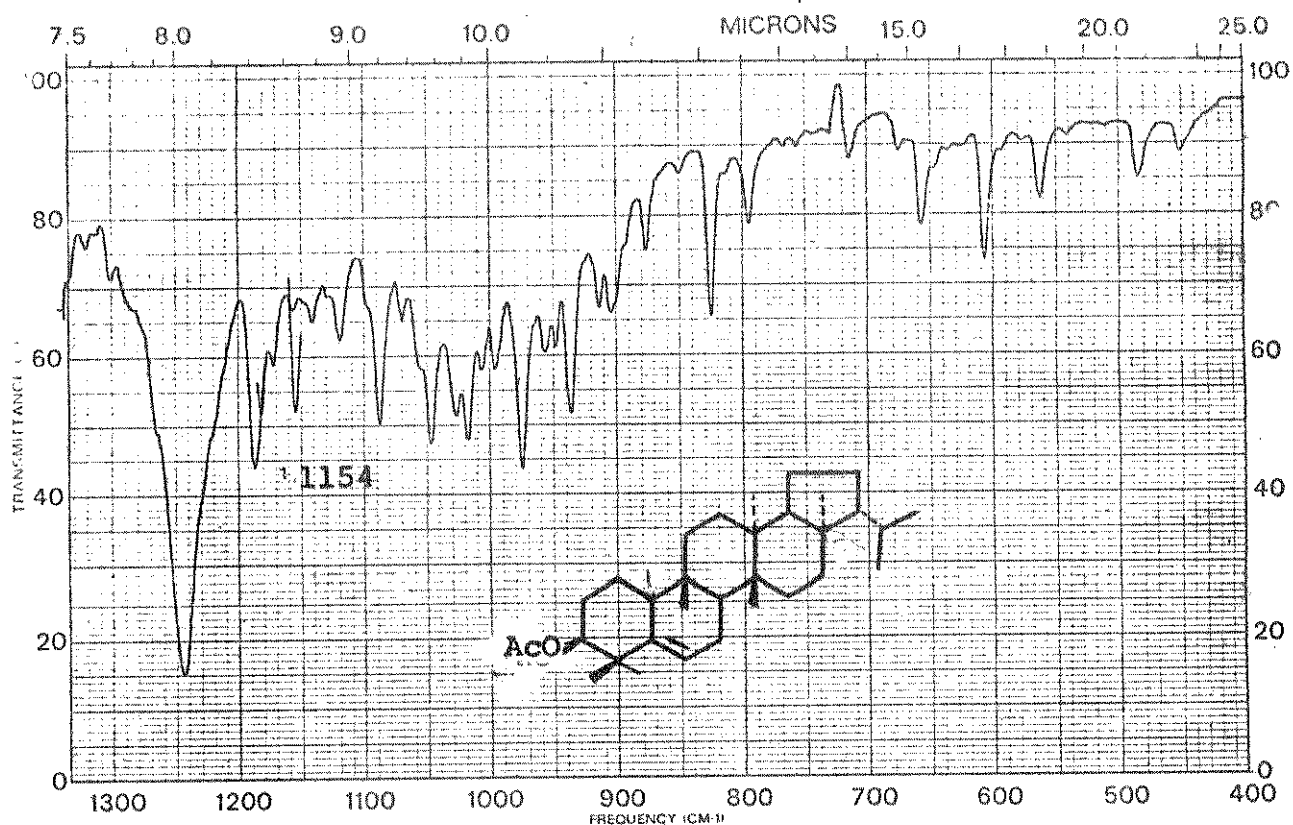
(SIMIARENOL)

(CCl₄)



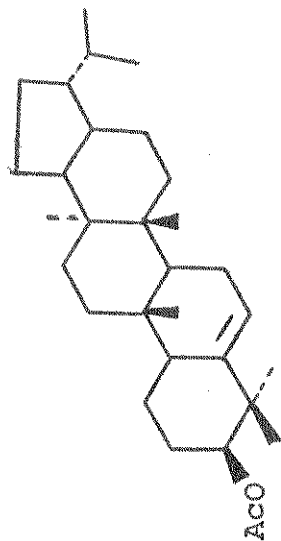


- XXVIII- ACETATO DE CsST 44 (ACETATO DE SIMIARENOL)

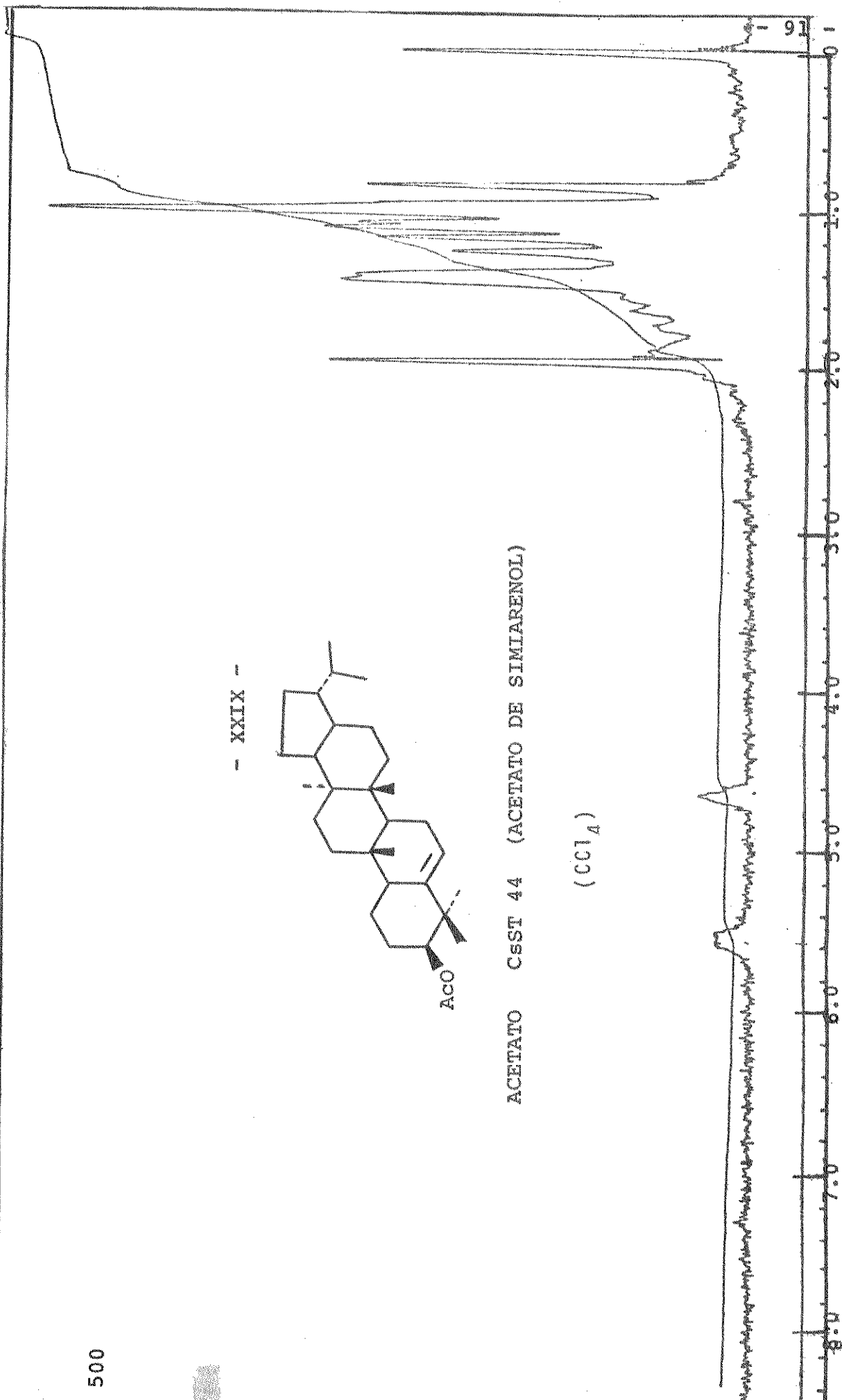


Referência: filme de poliestireno.

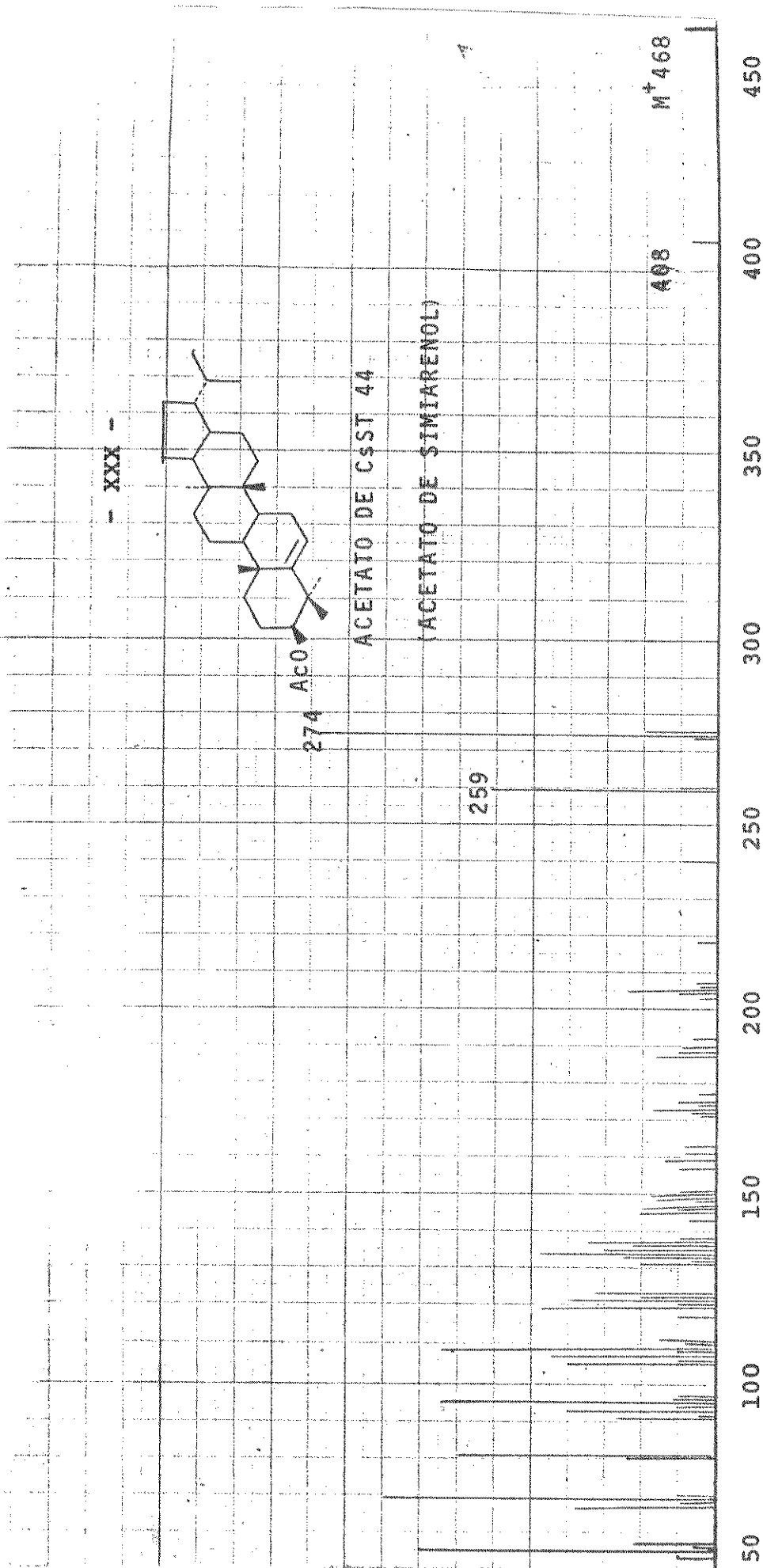
- XXIX -



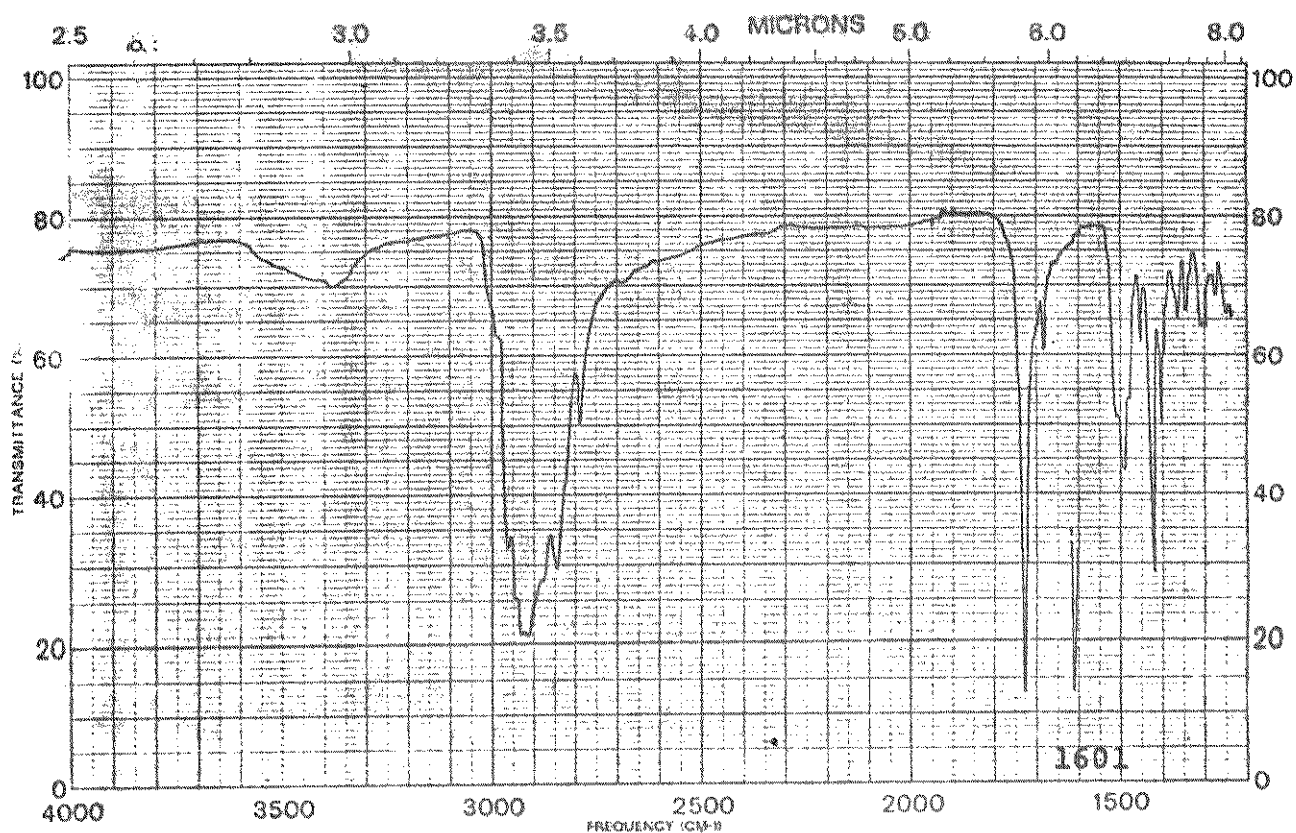
ACETATO CSST 44 (ACETATO DE SIMIARENOL)

(CCl₄)

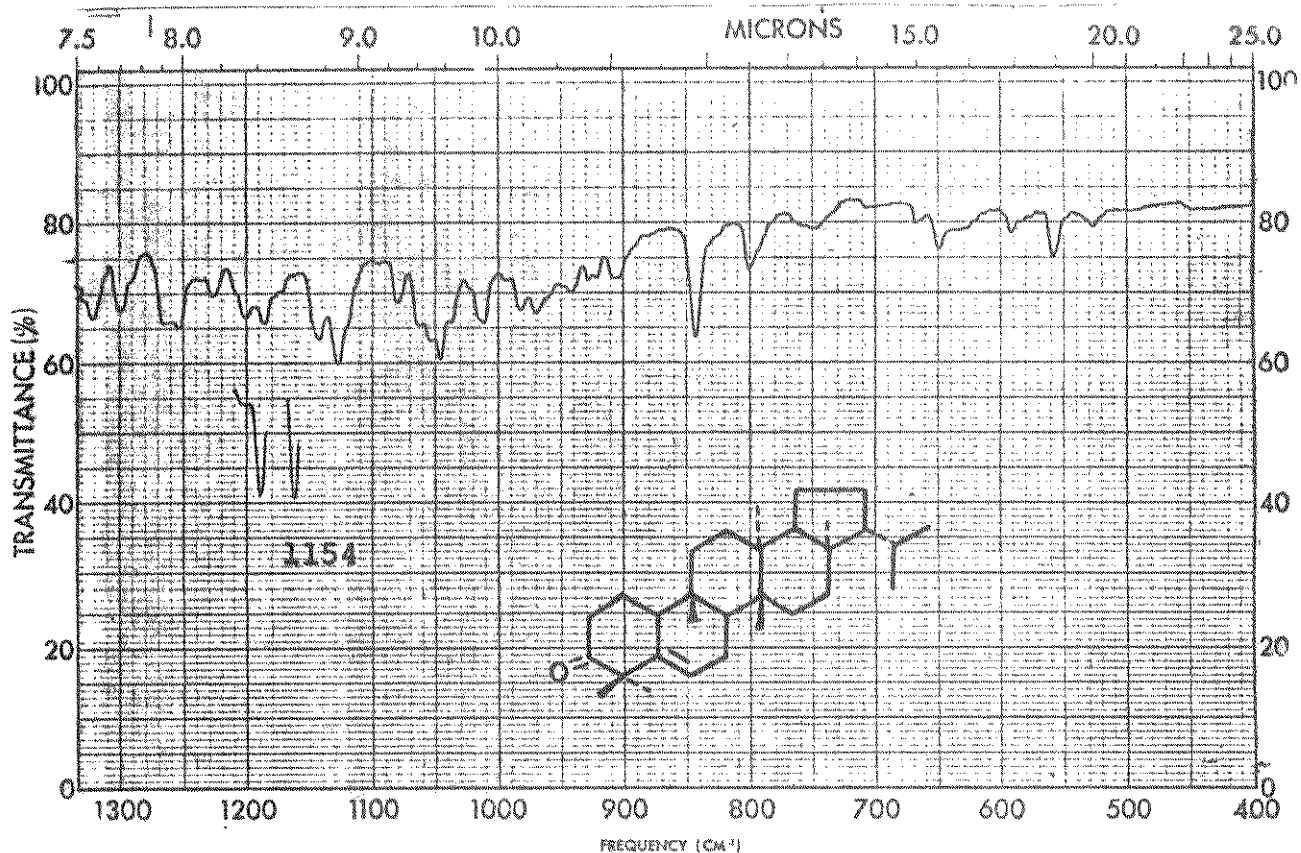
ABUNDANCIA RELATIVA



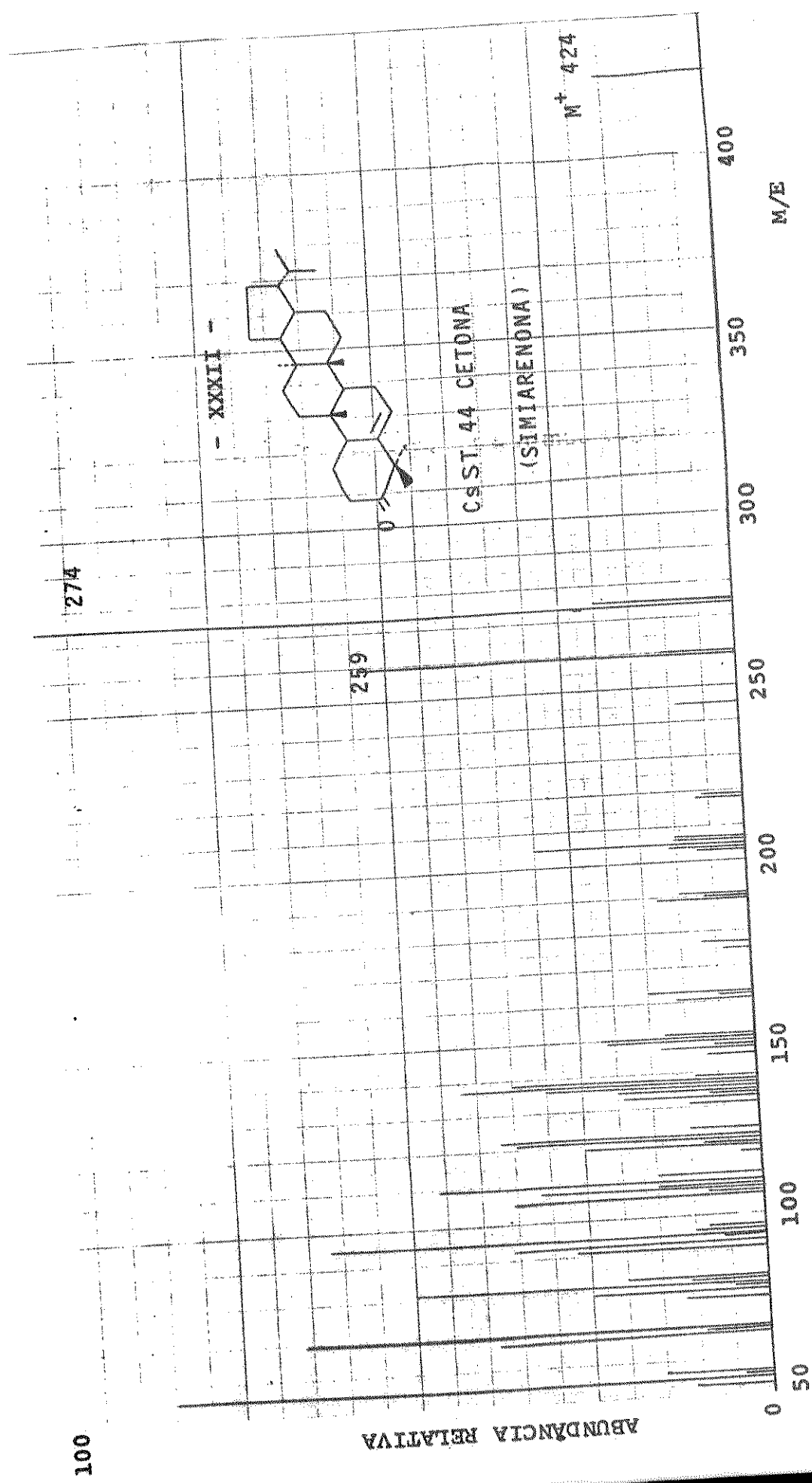
M/E

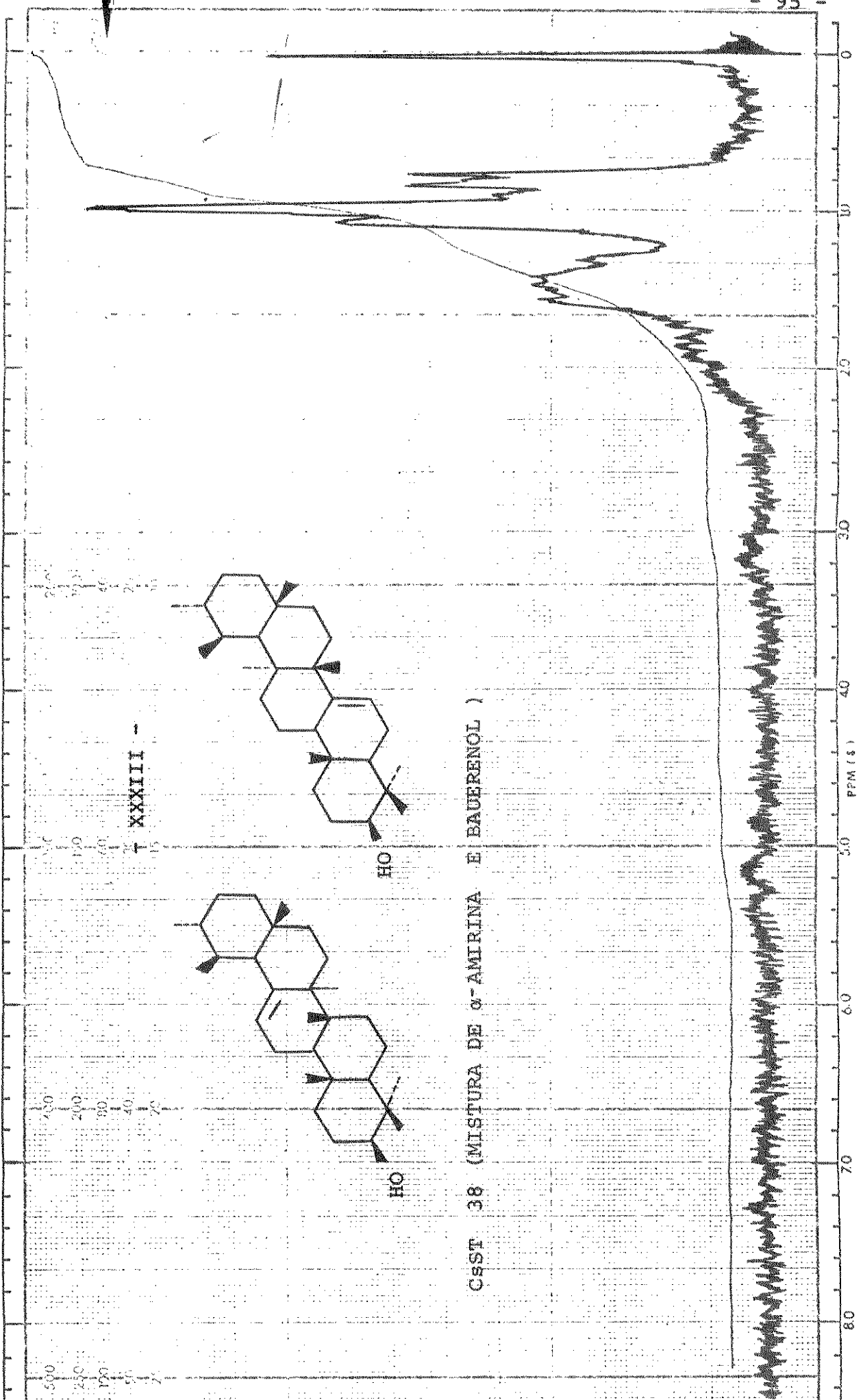


- XXX1 - CETONA DE CsST 44 (SIMIARENONA)



Referência: filme de poliestireno.





CsST 38 (MISTURA DE α-AMIRINA E BAURENOL)

XXXIII -

