

Mario Geraldo de Carvalho, Javier Rincón Velandia, Lucilene Faustina de Oliveira e Flavio Barbosa Bezerra

Departamento de Química - Instituto de Ciências Exatas - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - 23851-970 - Seropédica - Itaguaí - RJ

Recebido em 15/12/97; aceito em 26/1/98

TRITERPENES ISOLATED FROM *ESCHWEILERA LONGIPES* MIERS (LECYTHIDACEAE). The phytochemical studies of *Eschweilera longipes* have led to the identification of ten triterpenoids: fridelin, fridelinol, α -amirin, β -amirin, 3 β -O-cinamoyl- α -amirin, 3 β -O-cinamoyl- β -amirin, α -amirenone, β -amirenone, 3- α -hidroxi-lupeol, 3- α -hidroxi-taraxasterol, along with β -sitosterol, stigmasterol, α -tocopherol and tocotrienol. The structures of these compounds were identified by analysis of IR, ^1H and ^{13}C NMR data and comparison with values of literature.

Keywords: *Eschweilera longipes*; Lecythidaceae; triterpenes.

INTRODUÇÃO

A família Lecythidaceae é constituída de 25 gêneros e 400 espécies que ocorrem na forma de árvores, com uma distribuição pantropical¹.

Alguns constituintes com atividade farmacológica têm sido isolados de espécies desta família e, por isso, devem-se desenvolver estudos fitoquímicos e farmacológicos de espécies de Lecythidaceae. Os trabalhos relacionados com estudo químico de espécies desta família conduziram a identificação de triterpenos pentacíclicos, saponinas, ácido elágico e alcalóides do tipo indolo[2,1-b]quinazolinicos²⁻⁶.

Espécies do gênero *Eschweilera* ocorrem frequentemente no norte e nordeste do Brasil e são usadas na indústria madeireira, em obras, em cercas e como combustível doméstico. Além das comunicações sobre estudo químico de *E. ovata*^{7a}, *E. rabeliana*^{7b} e *E. longipes*^{7c}, há apenas uma publicação relacionada com a química deste gênero que revela a presença de triterpenos pentacíclicos nas cascas e folhas de *E. rabeliana*⁸. O presente trabalho vem ampliar o conhecimento sobre a composição química deste gênero e portanto da família Lecythidaceae.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fracionamento cromatográfico e purificação por cristalização de frações dos extratos das cascas e folhas de *E. longipes* conduziram ao isolamento e a identificação de quatorze terpenóides. As substâncias **3**, **4**, **7-14** estão sendo identificadas pela primeira vez neste gênero.

A identificação das substâncias isoladas foi feita através da análise dos espectros de IV, RMN ^1H e RMN ^{13}C envolvendo comparação com dados da literatura. A feição dos espectros de RMN ^1H permitiu identificar três classes distintas das substâncias: **1-8**, **13** e **14** (triterpenos pentacíclicos), **9** e **10** (esteróides) e dois cromanois (**11-12**). A comparação dos espectros de RMN ^{13}C totalmente desacoplado (PND) e RMN ^{13}C -DEPT ($\theta = 90^\circ$ e $\theta = 135^\circ$) permitiu identificar o número de carbonos metílicos, metilênicos e metínicos. Os sinais restantes do espectro PND foram identificados como representantes dos carbonos quaternários. Com base nesses dados obtidos, na aplicação da metodologia de Olea e col.⁹ e na correlação dos valores das frequências dos sinais de alguns carbonos funcionalizados (carbonos carbonílicos, metínicos carbinólicos e olefínicos) foi possível classificar os triterpenos **1** e **2** na série fridelano, **3**, **5** e **7** na série urseno e **4**, **6** e **8** na série oleaneno^{11,12}.

O triterpeno **1** apresentou sinal de estiramento de carbonila em

1715 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$) no espectro IV. O espectro de RMN ^{13}C apresentou sinal de carbono carbonílico em 214,50 ppm e um sinal de um grupo metila em 6,40 ppm protegido pelo efeito γ do oxigênio da carbonila. O triterpeno **2** apresentou absorção em 3500 cm^{-1} ($\nu_{\text{O-H}}$) e 1100 ($\nu_{\text{C-O}}$) no espectro IV. O espectro de RMN ^{13}C mostrou, entre outros, um sinal em 72,10 ppm, que corresponde ao deslocamento químico de um carbono carbinólico, compatível com o sinal em 3,70 ppm (m) revelado no espectro de RMN ^1H . A comparação dos valores de deslocamentos químicos dos carbonos de **1** e **2** (Tabela-1) com valores registrados na literatura para a fridolina e o fridelinol¹⁰⁻¹⁴ permitiu identificar estes triterpenos como 3-oxo-fridelano (fridolina) e 3 β -hidroxi-fridelano (fridelinol).

O espectro no IV da mistura de **3** e **4** apresentou as bandas de carbonila de éster conjugado (1725 cm^{-1}) e do sistema aromático (1600 e 1500 cm^{-1}). O espectro de RMN ^1H apresentou dois dubletos em 6,44 e 7,65 ppm ($J = 16,0$ Hz) e dois multipletos em 7,37 ppm (3H) e 7,52 ppm (2H). Estes dados estão compatíveis com a unidade cinamoila que foi confirmada pelos valores de deslocamentos químicos no espectro de RMN ^{13}C (δ_{C} : 166,70 e 134,40; δ_{CH} : 144,20, 130,00, 128,70, 127,90 e 118,70 ppm). O multipletto em 4,65 ppm presente no espectro de RMN ^1H e o sinal em 80,60 ppm no espectro de RMN ^{13}C foram atribuídos ao CH-3 da unidade terpênica ligada ao grupo cinamoila. Os sinais observados no espectro de RMN ^{13}C na região de carbono sp^2 (δ_{C} : 146,00 e 140,00 ppm; δ_{CH} : 124,20 e 122,20 ppm) permitiram classificá-los nas séries: urseno (C-13: δ_{C} 140,00 ppm; C-12: δ_{CH} 124,20 ppm), que aparece em maior percentagem, e oleaneno (C-13: δ_{C} 146,00 ppm; C-12: δ_{CH} 122,20 ppm)^{2,3,9-13}. Os sinais em 5,13 ppm e 5,15 ppm presentes no espectro de RMN ^1H correspondem aos hidrogênios olefínicos em C-12. Após esta análise, compararam-se os dados registrados na literatura para α -amirina^{11,15-17} e para o cinamato de β -amirina (**4**)^{18,19}. Esta comparação permitiu identificar os constituintes da mistura como cinamato de α -amirina (**3**) e cinamato de β -amirina (**4**) (Tabela-1). Os deslocamentos químicos dos carbonos de **3** não foram encontrados na literatura^{11,20}.

A mistura de **5** e **6** apresentou absorções de ν_{OH} (3500 cm^{-1}) e $\nu_{\text{C=C}}$ (1657 cm^{-1}) no espectro IV. O espectro de RMN ^1H desta mistura apresentou sinais de prótons olefínicos (5,10 ppm; m), de prótons carbinólicos (3,20 ppm; dd; $J=10,0$ e 6,0 Hz) e a feição dos sinais entre 1,05 e 0,77 ppm foi semelhante à da mistura de **3** e **4**. Os sinais dos carbonos olefínicos (C-12 e C-13) no espectro de RMN ^{13}C (δ 145,20; 139,60; 124,40 e 121,60 ppm), de carbono carbinólico (C-3, 79,60 ppm) e as observações citadas acima permitiram identificar as estruturas da α - e β -amirina para as substâncias **5** e **6**. Os deslocamentos químicos dos

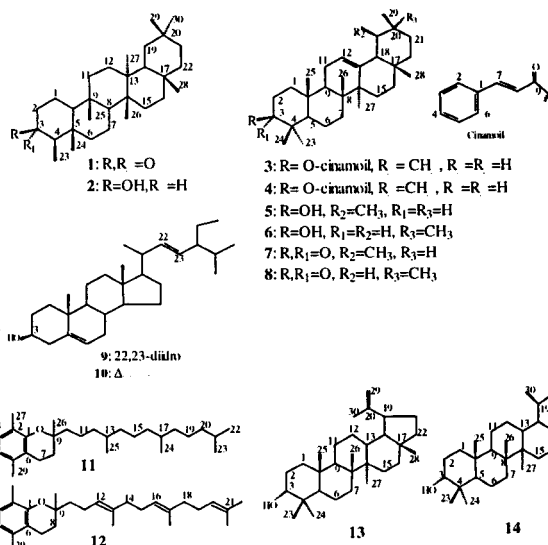
demais carbonos foram semelhantes aos dados de **3+4** e aos valores registrados na literatura^{11,16-18} para as substâncias não aciladas (Tabela-1).

Os triterpenos **7** e **8** foram identificados como constituintes de uma mistura com base nos dados de RMN ¹H [5,10 ppm (m), 2,50-2,20 ppm (m) e sinais de grupos metílicos entre 1,11-0,76 ppm]. A principal diferença observada na comparação dos espectros de RMN ¹³C de **7+8** e **5+6** deve-se à presença do sinal em δ_C 217,90 ppm (**7+8**) e na ausência do sinal 79,60 ppm. A maior intensidade do par de sinais δ_C 139,70/124,20 sugere uma maior percentagem de **7** onde o C-13 encontra-se protegido pelo efeito γ exercido pelo grupo metílico ligado ao C-19. A comparação dos deslocamentos químicos dos carbonos das substâncias desta mistura com os valores descritos na literatura para α - e β -amirenona^{9,11,21,22} e com os dados obtidos para os triterpenos **5** e **6** (Tabela-1) permitiram definir as estruturas de **7+8** como 3-oxo-ursa-12(13)-eno (**7**) e 3-oxo-olean-12(13)-eno (**8**)²². Trabalhos publicados em revista nacional registraram os dados de RMN ¹³C destas substâncias. Entretanto estes dados não são citados nas revisões publicadas recentemente sobre triterpenos pentacíclicos¹¹ e não constam, também, no dicionário de produtos naturais²⁰.

A mistura dos esteróides **9** e **10** foi identificada através dos sinais presentes no espectro de RMN ¹H em δ_H 0,62 (s), 1,05 (s), 0,74-0,98 (m) correspondentes a absorção de grupos metílicos de esteróides, de um multipletto em δ_H 3,49 ppm (H-3) e dos sinais em δ_H 5,10 (m, H-22 e H-23, **10**) e δ_H 5,50 [dl, H-6 (**9+10**) de prótons olefínicos. Estes dados, aliados à análise do espectro de RMN ¹³C da mistura e comparação com dados da literatura²³, permitiram identificar as estruturas do β -sitosterol (**9**) e do estigmasterol (**10**). A percentagem relativa (1:1) entre os componentes na mistura foi deduzida através da análise da integração dos sinais dos prótons olefínicos, da mesma forma divulgada na literatura²³.

Os espectro de RMN ¹H das frações contendo a mistura de **11** e **12** apresentou os sinais em 0,83 ppm (d, 6,4 Hz), 1,22 ppm (s), 1,96-2,2 ppm (m) e 2,2 ppm (s). Estes sinais são semelhantes aos espectros do α -tocoferol (**11**)²⁴. Os espectros de RMN ¹³C (PND e DEPT) apresentaram sinais de carbonos metílicos (δ_{CH_3} : 11,7; 11,8; 12,0; 19,2; 22,7; 22,7 e 23,6 ppm), carbonos metilênicos (δ_{CH_2} : 41,4; 39,3; 37,4; 31,4; 24,8; 24,5; 22,6; 21,0 e 21,0 ppm), metínicos (δ_{CH} : 27,9, 32,7, 32,8 ppm) e carbonos quaternários (δ_C : 145,2; 144,4; 122,4; 122,2; 121,8; 115,7; 115,3; 114,9 e 74,6 ppm) semelhantes ao espectro da amostra autêntica da vitamina E e aos valores da literatura²⁵. Os demais sinais presentes no espectro de RMN ¹H como os de grupos metílicos ligados aos carbonos sp^2 (1,56; 1,58; 1,66; s), de prótons olefínicos [5,30 e 5,07 (m)] em conjunto com outros sinais de carbonos sp^2 -metínicos (124,0; 124,1) e quaternários (135,2; 131,0) no espectro de RMN ¹³C (PND e DEPT) (Tabela-1) estão de acordo com os dados espectrométricos do tocotrienol (**12**)^{25,26}.

Os triterpenos **13** e **14** foram identificados através da análise dos espectros de RMN ¹H e ¹³C (PND e DEPT) da mistura contendo apenas os dois componentes. Os sinais presentes no espectro de RMN ¹H em 3,70 ppm (sl), 4,56 (s) e 4,65 (s) e 1,67 ppm (s) foram atribuídos, respectivamente, aos prótons H-3, H-29a e H-29b e H-30 do lupeol e os sinais em 3,70 (sl), 4,35 (s) e 4,40 ppm (s) foram atribuídos, respectivamente, aos prótons H-3, H-29a e H-29b do taraxasterol. Os sinais presentes no espectro de RMN ¹³C [δ_{CH_2} : 109,1 (**13**), 106,1 (**14**); δ_C : 153,1 (**13**) e 156,0 (**14**); δ_{CH} : 75,0 (**13** e **14**)] e os demais sinais foram comparados com os valores registrados na literatura para o lupeol, taraxasterol e derivados destes triterpenos com configuração 3- α -hidroxi^{11,14}. Esta comparação permitiu verificar que o valor 75,0 ppm é compatível com grupo HO-3 em *alfa* exercendo efeito γ de proteção sobre os carbonos C-1 e C-5. Estas informações permitiram propor a estrutura do 3- α -hidroxi-lupeol para **13** e 3- α -hidroxi-taraxasterol para **14** cujos deslocamentos químicos dos átomos de carbono-13 estão sendo registrados pela primeira vez na literatura (Tabela-1).



PARTE EXPERIMENTAL

Procedimentos experimentais gerais. Os pontos de fusão (PF) foram determinados em aparelho Kofler e não foram corrigidos. Os espectros na região do IV foram obtidos em um espectrômetro Perkin-Elmer modelo 1420, em pastilha de KBr. Os espectros de RMN foram registrados em instrumento AC-200 (¹H: 200.13 MHz e ¹³C: 50.3 MHz) da Bruker, usando-se CDCl₃ como solvente e TMS como referência interna. Nas separações cromatográficas em coluna e camada fina analítica e preparativa usou-se gel de sílica da Aldrich ou Merck com granulagem adequada. As placas cromatográficas foram reveladas com luz UV (254 nm) e vapores de iodo.

Material vegetal. O espécimen de *E. longipes* utilizado neste estudo foi coletado no estado do Amapá, no mês de maio de 1991, e foi identificado pelo botânico Benedito Vitor Rabelo. Uma excisata (nº 00358) encontra-se arquivada no Herbário Amapaense do Museu Angelo Moreira da Costa Lima-IEPA, Macapá, Amapá, Brasil.

Extração e isolamento dos constituintes químicos. As cascas (1,2 kg) e folhas (0,7 kg) da planta foram secas, moídas e submetidas a extração com solventes orgânicos através de maceração a frio. As soluções foram concentradas em evaporador rotativo sob vácuo. Obtiveram-se os resíduos dos extratos hexânicos das cascas (ELCH: 8,8 g) e das folhas (ELFH: 2,1 g). O extrato ELCH foi cristalizado em hexano e uma porção do material sólido foi separada por filtração sob vácuo e fracionada através de cromatografia em camada preparativa centrífuga (chromatotron) usando hexano/acetato de etila (8:2) como eluente. Por este procedimento obtiveram-se **1** (92,0 mg), **2** (65,0 mg) e uma mistura de **3+4** (150,0 mg). As frações intermediárias eram constituídas de mistura destes componentes. A água mãe foi concentrada sob vácuo e o resíduo foi fracionado em coluna de sílica gel, usando diclorometano como eluente inicial e alterando-se a polaridade com metanol até metanol puro. Recolheram-se desta coluna 307 frações de 5 ml cada uma que foram analisadas através de cromatografia em camada fina e reunidas em grupos de frações. As primeiras frações eram constituídas de um material oleoso, amarelo alaranjado, cuja análise por RMN ¹H e ¹³C revelou uma mistura de **11+12** (50,0 mg) e as seguintes eram constituídas deste óleo e material cristalino. As frações que continham maior quantidade de material foram recristalizadas em metanol e o produto cristalino foi filtrado em gel de sílica usando diclorometano/acetato de etila (9:1) como eluente fornecendo, além de uma mistura de ésteres de triterpenos, a mistura de β -sitosterol e estigmasterol (**9+10**; PF: 134-36°C; 53,0 mg). As

Tabela 1. Dados de RMN ^{13}C (50,3 MHz) das substâncias **1-8**, **11-14** (CDCl_3 , TMS, δ)^a

C	1	2	3 ^b	4 ^b	5	6	7	8	11 ^d	12 ^d	13	14	
1	21,9	15,5		38,7		38,7		39,2		145,5		34,0	34,0
2	41,0	32,0		27,3		27,2		33,8		122,4	122,2	23,6	25,1
3	214,5	72,1		80,6		79,6		219,9		119,5		75,0	75,0
4	57,7	48,9		37,8		38,7		47,4		144,4		38,8	37,7
5	41,7	37,6		55,2		55,1		55,2	115,7	114,9		49,5	49,5
6	40,8	41,5		18,2		18,3		18,3	122,4	122,2		18,2	18,2
7	18,2	17,8		32,8		32,8		32,5		25,7		34,7	34,8
8	52,9	52,9		39,9		39,9		39,6	32,4	32,4		39,7	43,0
9	37,0	33,4		47,5		47,7		46,8	74,4	74,6		50,5	56,0
10	59,0	61,1		36,7		36,9		37,0	39,3	31,9 ^c		37,1	37,7
11	35,6	35,2		23,6		23,6		17,0	24,6	24,5		21,0	21,0
12	30,1	29,8	124,2	122,2	124,4	121,6	12,2	121,4	37,4 ^c	124,0 ^c		26,0	26,0
13	37,4	38,0	140,0	146,0	139,6	145,2	13,7	145,2	37,7 ^c	135,2 ^c		38,0	38,0
14	39,3	39,3		41,9	42,0	41,7	42,3	41,5	37,7	37,4		42,5	42,0
15	32,4	30,5		28,2	28,7	26,1	29,1	26,8	24,5	25,7		27,2	26,8
16	35,2	35,7		26,0	26,6	26,9	26,5	26,8	37,4 ^c	124,0 ^c		35,0	38,0
17	29,6	30,1	33,6	32,7		33,7	34,1	32,4	37,8	135,2 ^c		43,5	34,8
18	42,4	42,5	58,9	47,4	59,0	47,6	59,1	47,2	37,4	37,5 ^c		49,0	47,6
19	34,9	35,0	39,9	47,1	39,6	46,7	39,6	46,7	24,8	25,7 ^c		47,6	39,7
20	27,7	30,3	39,4	28,6	39,6	31,1	39,4	31,0	39,3 ^c	124,1 ^c		153,1	156,0
21	32,0	32,5	32,7	33,6	31,2	34,7	31,2	34,8	27,9	131,0 ^c		29,4	25,6
22	38,8	38,9	41,4	37,6	41,5	37,1	42,0	37,5	22,7 ^c	17,0		39,7	39,7
23	6,0	11,3	28,0	28,0	28,0	28,4	28,0	28,4	22,7	26,0		28,0	28,0
24	14,20	16,1	15,6	15,6	15,7	15,6	15,5	16,0	19,2	14,1		15,5	15,5
25	17,50	17,9	15,6	15,6	15,7	15,7	16,0	15,7	19,2	14,1		16,0	16,7
26	18,20	18,3	16,7	16,7	16,9	16,9	17,0	16,1	23,6	23,5		16,0	16,0
27	19,80	19,7	23,1	25,8	23,3	26,1	23,5	26,3	11,7	11,8		14,1	14,1
28	31,60	31,7	28,0	28,6	28,1	28,8	28,0	28,7	11,4	12,0		18,2	19,0
29	34,50	34,7	33,1	33,6	23,3	33,4	23,6	33,5	11,6	11,6		109,1	106,1
30	31,30	31,4	21,3	23,2	21,4	23,6	21,5	23,6				19,5	26,0

^aMultiplicidade deduzida com base nos espectros PND e DEPT; ^bOs δ_{C} da unidade cinamoila estão citados no texto; ^cO espectro apresenta mais de um sinal de δ_{C} próximo a este valor; ^dNumeração usada com o objetivo de facilitar a citação na tabela.

últimas frações da coluna continham material cristalino e, também, foram fracionadas através de cromatografia em coluna e camada preparativa usando como eluente diclorometano, acetato de etila e metanol em diferentes proporções. As frações foram então recristalizadas e os cristais analisados através de espectro de RMN ^1H e ^{13}C . Os constituintes foram identificados como uma mistura dos epímeros do lupeol e taraxasterol (**13+14**, 50,0 mg), fridelinol (**2**; PF: 360-62°C; 130,0 mg) e a mistura de cinamato de α - + β -amirina (**3+4**; PF: 171-73°C; 130,0 mg).

O extrato hexânico das folhas (1,83 g) foi fracionado em coluna de gel de sílica, usando-se diclorometano como eluente inicial e aumentando-se a polaridade com acetato de etila e metanol até metanol puro. Recolheram-se 181 frações de 10 ml cada uma que foram analisadas através de cromatografia em camada fina e reunidas em 10 grupos de frações. Estas foram submetidas a processos de purificação através de cromatografia em camada preparativa normal e/ou centrífuga e cristalização. As frações foram analisadas através de espectros IV e RMN ^1H e ^{13}C . Destes processos foram identificadas misturas de hidrocarbonetos alifáticos, álcoois alifáticos, a mistura dos triterpenos α - + β -amirina (**5+6**; PF: 171-173°C, 260,0 mg) e a mistura de α - + β -amirenona (**7+8**; PF: 101-103°C, 136,0 mg).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES pela concessão de auxílio financeiro e de bolsas (Iniciação Científica, Pós-Graduação e Pesquisa) e a FAPERJ e PADCT/FINEP pelos auxílios concedidos.

REFERÊNCIAS

1. Brito, N. R. S. de; *Tese de Doutorado*, Instituto de Química-USP, São Paulo, 1985.
2. Pant, P.; Rastogi, R. P.; *Phytochemistry* **1979**, *18*, 1095.
3. Das, M. L.; Mahato, S. B.; *Phytochemistry* **1983**, *22*, 1071.
4. Pal, B. C.; Achari, B.; Price, K. R.; *Phytochemistry* **1991**, *30*, 4177.
5. Massiot, G.; Chen, X.; Lavand, C.; LeMen-Olivier, L.; Delando, C.; Viari, A.; Vigny, P.; Duval, J.; *Phytochemistry* **1992**, *31*, 3571.
6. Bergmlan, J.; *Phytochemistry* **1984**, *18*, 3547.
7. a. Mello, N. L. de; Carvalho, A. M. de; Chaves, J. P.; David, J. M.; Cruz, F. G.; *Resumos-SBQ* **1994**, PN-036; b. Carvalho, M. G. de; Hauptli, M. B.; Almeida, M. E. L. de; *Resumos-SBQ* **1991**, PN-030; c. Carvalho, M. G. de; Bezerra, F. B.; *Resumos-SBQ* **1993**, PN-016.
8. Carvalho, M. G. de; Almeida, M. E. L. de; Halptli, M. B.; Meleiro, L. A. C.; *Rev. Univ. Rural, Sér. Ciên. Exatas e da Terra*, **1995**, jan./dez. 17(1/2), 33.
9. Olea, R. S. G.; Roque, N. F.; *Quím. Nova* **1990**, *13*, 278.
10. Patra, A.; Mukhopadhyay, A. K.; Mitra, A. K.; *Org. Magn. Res.* **1981**, *17*, 165.
11. Mahato, S. B.; Kundu, A. P.; *Phytochemistry* **1994**, *37*, 1517.
12. White, D. E.; *Pure and Applied Chemistry*; **1956**, *6*, 191.
13. Aragão, P. C. de A.; Toledo, J. B. de; Moraes, A. A.; Braz-Filho, R.; *Quím. Nova* **1990**, *13*, 254.
14. Patra, A.; Chaudhuri, S. K.; Ruegger, H. J.; *J. Indian Chem. Soc.* **1990**, *67*, 394.

15. Oksuz, S.; Topcu, G.; *Phytochemistry* **1987**, *26*, 3082.
16. Seo, S.; Tomita, Y. Tori, K.; *Tetrahedron Lett.* **1975**, *7*.
17. Knight, S. A.; *Org. Magn. Res.* **1974**, *6*, 603.
18. Bhattacharyya, J.; Barros, C. B.; *Phytochemistry* **1986**, *25*, 274.
19. Delgado, M. C. C.; Silva, M. S. da; Braz-Filho, R.; *Quím. Nova* **1986**, *9*, 119.
20. Buckingham, V.; *Dictionary of Natural Products* Chapman & Hall: 2-6, London, 1994.
21. Marner, F.; Frayer, A.; Lex, J.; *Phytochemistry* **1991**, *30*, 3709.
22. Bolzeni, V. da S.; Trevisan, L. M. V.; Young, M. C. M.; *Phytochemistry* **1991**, *30*, 2089.
23. Goulart, M. O. F.; Sant'Ana, A. E. G.; Lima, R. A. de; Cavalcante, S. H.; Carvalho, M. G. de; Braz-Filho, R.; *Quím. Nova* **1993**, *16*, 95.
24. Bhacca, N. S.; Johnson, L. F.; Shoolery, J. N. S.; *High Resolution NMR Spectra Catalog*, of the analytical Instr. Div. of Varian, Nat. Pres., USA(1962), 366.
25. Matsuo, M., Urano, S.; *Tetrahedron* **1975**, *32*, 229.
26. Singh, B.; Agrawal, P. K.; Thakur, R.; *Phytochemistry* **1989**, *28*, 1980.