

CONSTITUINTES POLARES DAS FOLHAS DE *Machaonia brasiliensis* (RUBIACEAE)

Anderson Rogério dos Santos, Michely Pereira de Barros, Silvana Maria de Oliveira Santin e Maria Helena Sarragiotto*

Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900 Maringá - PR

Maria Conceição de Souza

Departamento de Biologia, Universidade Estadual de Maringá, 87020-900 Maringá - PR

Marcos Nogueira Eberlin e Eduardo Cesar Meurer

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13084-971 Campinas - SP

Recebido em 25/2/03; aceito em 5/1/04; publicado na web em 27/05/04

POLAR CONSTITUENTS OF THE LEAVES OF *Machaonia brasiliensis* (RUBIACEAE). Chemical investigation of the MeOH extract of the leaves of *Machaonia brasiliensis* (Rubiaceae) resulted in the isolation and identification of 3 β -O- β -glucopyranosyl stigmasterol, 3 β -O- β -glucopyranosyl sitosterol, secologanoside, 7-O- β -glucopyranosyl quercetagetin, 4,5-O-dicafeoylquinic acid and 5-O-cafeoylquinic acid. The structures of these compounds were established by spectroscopic analysis, including 2D NMR experiments. The chemotaxonomic relevance of the isolation of secologanoside is discussed.

Keywords: *Machaonia brasiliensis*; secologanoside; chlorogenic acids.

INTRODUÇÃO

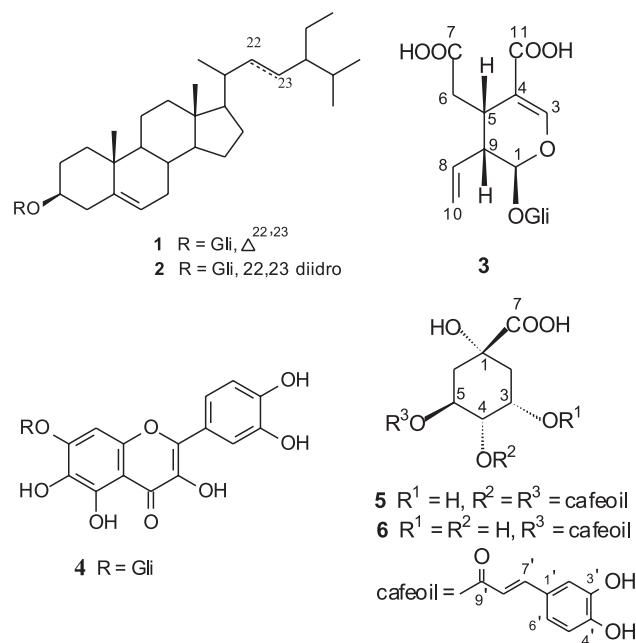
Machaonia brasiliensis Cham. et Schl. (Rubiaceae) é um arbusto espinhoso popularmente conhecido como poaia-do-rio, ocorrendo, principalmente, nos estados do Pará, Mato Grosso e Goiás, apresentando ainda as sinonímias de *Cinchona brasiliensis* Hoffm. e *Machaonia spinosa* Mart.¹. Em um levantamento bibliográfico encontramos apenas um relato sobre o estudo químico desta planta (sob a sinonímia de *Machaonia spinosa*) como também do gênero *Machaonia*, o qual descreve o isolamento do ácido *trans*-isoferúlico e da benzamida².

O presente trabalho descreve o estudo químico das frações polares do extrato metanólico das folhas de *Machaonia brasiliensis* que resultou no isolamento e identificação dos esteróides glicosilados 3 β -O- β -glucopiranosil estigmasterol (1) e 3 β -O- β -glucopiranosil sitosterol (2), do secoiridóide secologanosídeo (3), do flavonóide 7-O- β -glucopiranosil quercetagetina (4) e dos ácidos clorogênicos 4,5-O-dicafeoilquinico (5) e 5-O-cafeoilquinico (6). As estruturas das substâncias isoladas foram definidas com base na análise de dados espectroscópicos de IV, EM, RMN ¹H e ¹³C e de experimentos de DEPT 135°, ¹Hx¹H COSY e HETCOR. A comparação dos dados obtidos com os registrados na literatura, permitiu a confirmação das estruturas dos constituintes químicos isolados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O extrato bruto metanólico das folhas de *M. brasiliensis* foi submetido à partição em solventes fornecendo as frações hexano, clorofórmio, acetato de etila e hidrometanólica. A purificação da fração clorofórmio, por cromatografia em coluna de sílica gel, resultou no isolamento de uma mistura dos esteróides glicosilados 3-O- β -glucopiranosil estigmasterol (1) e 3-O- β -glucopiranosil sitosterol (2) identificados, principalmente, por comparação de seus dados de RMN ¹³C com os da literatura³.

A substância 3 foi isolada da fração acetato de etila, após CC em sílica gel, na forma de um sólido marrom escuro. O espectro de IV



de 3 mostrou bandas de absorção referentes às absorções dos grupos hidroxila (3350 cm⁻¹) e carbonila (1683 cm⁻¹). Os dados espectroscópicos de RMN da substância isolada evidenciaram a presença de uma unidade carbocíclica de iridóides, caracterizada pelos sinais em δ_H 6,93 (*d*, *J* = 1,8 Hz, H-3) / δ_C 147,4 (C-3) e em δ_H 5,39 (*d*, *J* = 3,0 Hz, H-1) / δ_C 99,6 (C-1), correspondentes a hidrogênio β de um sistema carbonílico α,β -insaturado e hidrogênio metínico ligado ao C-1, respectivamente⁴. Este perfil foi confirmado pelos demais sinais em δ_C 119,9 (C-4), 31,1 (C-5) e 39,6 (C-6) no espectro de RMN ¹³C. A unidade metilenocarboxílica foi determinada pelos sinais em δ_H 2,00 (*dd*, *J*_{H-6 α /H-6 β} = 15,8 e *J*_{H-6 α /H-5} = 12,3 Hz, H-6 α) e 2,74 (*dd*, *J*_{H-6 β /H-6 α} = 15,8 e *J*_{H-6 β /H-5} = 3,8 Hz, H-6 β), correspondentes aos hidrogênios ligados ao C-6 (δ_C 39,6) e pelo sinal de um grupo carboxílico em δ_C 184,4 (C-7). A correlação entre os sinais dos hidrogênios diaste-

*e-mail: mhsarragiotto@uem.br

rotópicos H-6 α e H-6 β com o sinal em δ_{H} 3,11 (*m*, H-5) no espectro de ^1H - ^1H COSY, confirmou o posicionamento do grupo metileno-carboxílico, estando este ligado ao C-5 do núcleo iridoidal. A presença de um grupo vinílico foi estabelecida pelos sinais em δ_{C} 123,2 (C-10)/ δ_{H} 5,27 (*dd*, $J = 17,1$ e $1,8$ Hz, H-10a), δ_{H} 5,24 (*dd*, $J = 9,0$ e $1,8$ Hz, H-10b) e δ_{C} 136,2 (C-8)/ δ_{H} 5,68 (*ddd*, $J = 17,1$; $10,0$ e $9,0$ Hz, H-8). A correlação do sinal atribuído ao H-8 com o sinal em δ_{H} 2,81 (*ddd*, $J = 10,0$; $5,7$ e $3,0$ Hz, H-9), observada no espectro ^1H - ^1H COSY, confirma o posicionamento da unidade vinílica em C-9. Os sinais em δ_{H} 3,32-3,54 em conjunto com o sinal em δ_{H} 4,79 (*d*, $J = 7,8$ Hz, H-1') indicaram a presença de uma unidade β -glicose. Estas informações, aliadas à análise dos dados de HETCOR, permitiram atribuir os deslocamentos químicos para todos os hidrogênios e carbonos da substância isolada, os quais foram condizentes com os da literatura para o secoiridóide secologanosídeo (**3**)⁴. A estereoquímica relativa da substância isolada foi deduzida por experimentos de diferença de NOE, nos quais verificou-se que a irradiação do sinal correspondente ao H-5 (δ_{H} 3,11) produziu um aumento na intensidade do sinal em δ_{H} 2,81 (H-9).

A substância **4** foi isolada da fração acetato de etila como um sólido amarelo após CC em sílica gel e filtração em Sephadex LH-20. O espectro de IV apresentou bandas em 3299 e 1692 cm^{-1} correspondentes a absorções de grupos hidroxila e carbonila (cetona α,β -insaturada), respectivamente. O espectro de RMN ^1H da substância isolada mostrou sinais para hidrogênios aromáticos em δ_{H} 6,03 (*s*, H-8), 7,22 (*dd*, $J = 8,4$ e $2,1$ Hz, H-6'), 6,74 (*d*, $J = 8,4$ Hz, H-5') e 7,48 (*d*, $J = 2,1$ Hz, H-2') e hidrogênios carbinólicos na região de δ_{H} 3,51-3,63 característicos de um flavonóide glicosilado contendo a quercetina (3, 5, 6, 7, 3', 4'-hexaidroxiflavona) como unidade aglicônica⁵. Tal padrão pode ser confirmado pela observação do pico em *m/z* 317 ($\text{M}^{++} - \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5$) no espectro de massas de baixa resolução. A unidade glicosídica foi caracterizada como β -glicose com base nos valores de deslocamentos químicos e das constantes de acoplamento, obtidos no espectro de RMN ^1H . Por comparação dos dados de RMN ^1H com os da literatura⁵ para os derivados 6-O- e 7-O- β -glicosilados da quercetina foi possível identificar a substância isolada como 7-O- β -glicopiranosil quercetina (**4**).

A substância **5** apresentou bandas de absorção no espectro de IV em 3358 cm^{-1} correspondente a absorções de grupos hidroxila e, em 1695 cm^{-1} referente à absorção de grupo carbonila α,β -insaturada. O espectro de RMN ^1H de **5** sugeriu a presença de duas unidades cafeoila devido aos sinais de dois grupos de hidrogênios olefinicos *trans* em δ_{H} 7,57 e 6,25 ($J = 15,9$ Hz, H-7' e H-8') e em δ_{H} 7,49 e 6,17 ($J = 15,9$ Hz, H-7'' e H-8''), de dois duplos dubletos em δ_{H} 6,86 e 6,88 ($J = 8,0$ e $1,8$ Hz, H-6 e H-6''), e dos dubletos em δ_{H} 6,72 e 6,71 ($J = 8,0$ Hz, H-5, H-5'') e em δ_{H} 6,99 e 6,97 ($J = 1,8$ Hz, H-2 e H-2'). Os sinais para três hidrogênios metínicos em δ_{H} 5,10 (*dd*, $J = 10,1$ e $3,0$ Hz), 4,32 (*q*, $J = 3,0$ Hz) e 5,68 (*m*) e para hidrogênios metilênicos na faixa de δ_{H} 1,96 - 2,29 indicaram a presença de uma unidade derivada do ácido quínico. A confirmação dos grupos cafeoila e do esqueleto do ácido quínico foi baseada nos espectros de RMN ^{13}C (BBD e DEPT), especialmente, pelos sinais para dois grupos carbonila das unidades cafeoila em δ_{C} 168,9 e 168,7, do grupo carboxila em δ_{C} 178,0, de dois carbonos metilênicos em δ_{C} 40,6 (C-2) e 38,8 (C-6), um carbono tetrassubstituído em δ_{C} 77,0 (C-1) e de três carbonos oximetínicos em δ_{C} 77,0 (C-4), 70,7 (C-3) e 69,5 (C-5). As posições dos grupos cafeoila foram determinadas com base nos valores de deslocamentos químicos e das constantes de acoplamento para H-3, H-4 e H-5 e comparação destes com os da literatura^{6,7} para os isômeros dos ácidos 3,4-, 3,5- e 4,5-O-dicafeoilquínico. Estes dados, associados àqueles obtidos da análise dos espectros de RMN bidimensionais ($^1\text{H} \times ^1\text{H}$ COSY e HETCOR), confirmaram a identidade da estrutura da substância isolada como sendo a do ácido 4,5-O-dicafeoilquínico

(**5**)^{6,7}. Os valores observados para os acoplamentos de H-4 com H-3 e H-5 indicaram uma relação axial-equatorial entre H-4 e H-3 ($J = 3,0$ Hz) e axial-axial entre H-4 e H-5 ($J = 10,5$ Hz) confirmando as posições 4,5-diequatoriais para os grupos cafeoila. Os experimentos de diferença de NOE mostraram um aumento na intensidade do sinal em δ_{H} 4,32 (H-3) pela irradiação de H-4 (δ_{H} 5,10) e, ausência de NOE quando da irradiação do sinal de H-5 (δ_{H} 5,68) consolidando a estereoquímica proposta.

A substância **6** foi isolada da fração hidrometanólica após filtração em Sephadex LH-20, como um sólido marrom escuro. O espectro de IV de **6** apresentou bandas de absorção referentes às absorções dos grupos hidroxila (3380 cm^{-1}) e carbonila (1691 cm^{-1}). Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C mostraram sinais com deslocamentos químicos semelhantes àqueles apresentados para a substância **5**, diferindo apenas na ausência daqueles correspondentes a uma das unidades cafeoila, sugerindo a ocorrência de um derivado do ácido quínico contendo apenas um grupo cafeoila. A comparação destes dados com os da literatura^{7,8} para ácidos clorogênicos contendo uma unidade cafeoila permitiu identificar a substância isolada como ácido 5-O-cafeoilquínico (**6**). Os valores das constantes de acoplamento para H-3, H-4 e H-5 estão de acordo com a estereoquímica relativa apresentada na estrutura **6**.

Inouye e colaboradores⁹ descreveram um estudo quimiotaxonomico de plantas da família Rubiaceae, sugerindo que as subfamílias Cinchonoideae e Guettardoideae podem ser caracterizadas pela ocorrência de loganinas, secoiridóides e alcalóides indólicos. Uma das espécies consideradas nesse estudo foi a *Guettarda speciosa* (tribo Guettardeae, subfamília Guettardoideae) da mesma tribo e subfamília à qual pertence a espécie *Machaonia brasiliensis*. Do estudo de *G. speciosa* foram isolados o iridóide ácido logânico e o secoiridóide secologanina. Assim, a presença do secoiridóide secologanosídeo (**3**) em *Machaonia brasiliensis* reforça a proposta de Inouye, contribuindo para os estudos quimiotaxonomicos da tribo Guettardeae e da subfamília Guettardoideae. Segundo Barroso¹⁰, esta subfamília é representada por apenas quatro gêneros (*Guettarda*, *Chomelia*, *Malanea* e *Machaonia*) sendo que, até o momento, os únicos relatos de estudos químicos resumem-se ao gênero *Guettarda*.

PARTE EXPERIMENTAL

Procedimentos experimentais gerais

Os espectros de absorção na região do IV foram registrados em um espectrofotômetro Bomem, modelo MB-series, em pastilha de KBr, na região de 400 a 4000 cm^{-1} . Utilizou-se absorção em 1601 cm^{-1} de um filme de poliestireno como referência. Os espectros de massas de baixa resolução foram obtidos em espectrômetro Shimadzu-CG/MS modelo QP 2000A operando pelo modo de ionização por impacto eletrônico (70 eV), equipado com probe para sólidos. Os espectros de massas de alta resolução foram obtidos em espectrômetro QTOF (Micromass) pelo modo de ionização electrospray (ESI). Os analitos iônicos foram formados em metanol/água 1:1 com 0,1% de ácido fórmico. Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram obtidos em espectrômetro Varian modelo Gemini 2000, operando a 300 MHz para ^1H e 75,5 MHz para ^{13}C , tendo como referência interna o tetrametilsilano (TMS) ou o próprio solvente. Os deslocamentos químicos (δ) foram dados em ppm e os solventes utilizados foram CDCl_3 , CD_3OD e D_2O . As cromatografias em coluna foram realizadas em colunas de vidro, utilizando-se sílica gel 60 (0,063 - 0,200 mm) da Merck e Sephadex LH-20 (Sigma). Nas cromatografias em placa utilizaram-se sílica gel 60 GF₂₅₄ e sílica gel 60 G da Merck. As revelações das placas foram efetuadas por irradiação no ultravioleta $\lambda = 254$ e 366 nm, e pulverização com solução de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{MeOH}$ 1:1, seguida de aquecimento.

Material vegetal

A espécie vegetal *Machaonia brasiliensis* foi coletada às margens da bacia de inundação do rio Paraná na região de Porto Rico/PR, em outubro de 2000. A exsiccata do material vegetal encontra-se depositada no Herbário da Universidade Estadual de Maringá sob registro nº HUM 3920.

Extração e isolamento dos constituintes químicos

As folhas de *Machaonia brasiliensis* (426,0 g) foram secas ao ar, pulverizadas e extraídas exaustivamente com metanol, à temperatura ambiente, fornecendo 14,36 g do extrato bruto metanólico após remoção do solvente sob vácuo em evaporador rotativo. O extrato metanólico foi solubilizado em MeOH:H₂O 1:1 e submetido à partição em hexano, clorofórmio e acetato de etila, o que resultou nas frações hexano (1,41 g), clorofórmio (3,98 g), acetato de etila (7,35 g) e hidrometanólica (1,62 g). A fração clorofórmica (3,98 g) foi fracionada em coluna de sílica gel e eluída com misturas de CHCl₃/MeOH em ordem crescente de polaridade. A purificação da fração eluída em CHCl₃/MeOH 10% por recristalização (acetona/metanol) forneceu a mistura dos esteróides **1** e **2** (14,0 mg).

Parte da fração acetato de etila (5,92 g) foi fracionada em coluna de sílica gel, utilizando-se como eluentes misturas de CHCl₃/MeOH em gradiente de polaridade. A purificação da fração eluída em CHCl₃/MeOH 20% (1,09 g) por CC em sílica gel (AcOEt, AcOEt/MeOH 2-50% e MeOH; 15 subfrações) seguida da recristalização (acetona/metanol) da subfração 14 (eluída em metanol) resultou no isolamento da substância **3** (9,5 mg). Cromatografia em coluna da fração CHCl₃/MeOH 30% (Sephadex LH-20; H₂O, H₂O:MeOH 1:1 e MeOH) forneceu a substância **4** (3,1 mg). A purificação de outra parte da fração acetato de etila (1,43 g) por filtração em Sephadex LH-20 (H₂O, H₂O/MeOH 1:1 e MeOH) levou ao isolamento da substância **5** (15,2 mg).

A fração hidrometanólica (1,62 g), resultante da partição do extrato bruto metanólico, forneceu a substância **6** (25,0 mg), após sucessivas CC em Sephadex LH-20 utilizando-se H₂O, H₂O:MeOH 3:1, H₂O:MeOH 1:1, H₂O:MeOH 1:3 e MeOH como eluentes.

Secologanosídeo (3)

Aspecto físico: sólido marrom. IV ν_{\max} KBr cm⁻¹: 3350, 1683, 1639. ESEMAR, *m/z* (int. rel. %): 413,1351 [M+Na]⁺ (100), 369 [M+Na-44]⁺ (13), 251 [M+Na-162]⁺ (99), 233 (30), 207 (13), 181 (11). Massa calculada para C₁₆H₂₂O₁₁: 390,11621. RMN ¹H (300 MHz, D₂O) δ ppm (multiplicidade, *J*): 5,39 (*d*, *J* = 3,0 Hz, H-1); 6,93 (*d*, *J* = 1,8 Hz, H-3); 3,11 (*m*, H-5); 2,00 (*dd*, *J* = 15,8, 12,3 Hz, H-6a); 2,74 (*dd*, *J* = 15,8; 3,8 Hz, H-6b); 5,68 (*ddd*, $J_{\text{H-8/H-10a}} = 17,1$; $J_{\text{H-8/H-9}} = 10,0$ e $J_{\text{H-8/H-10b}} = 9,0$ Hz, H-8); 2,81 (*ddd*, $J_{\text{H-9/H-8}} = 10,0$; $J_{\text{H-9/H-5}} = 5,7$ e $J_{\text{H-1/H-9}} = 3,0$ Hz, H-9); 5,27 (*dd*, *J* = 17,1; 1,8 Hz, H-10a); 5,24 (*dd*, *J* = 9,0; 1,8 Hz, H-10b); 4,79 (*d*, *J* = 7,8 Hz, H-1'); 3,35 (H-2'); 3,51 (H-3'); 3,41 (H-4'); 3,47 (H-5'); 3,93 (*dd*, *J* = 12,6; 1,8 Hz, H-6'a); 3,73 (*dd*, *J* = 12,6; 5,6 Hz, H-6'b). RMN ¹³C (75,5 MHz, D₂O) δ ppm (BBD): 99,6 (C-1) 147,4 (C-3); 119,9 (C-4); 31,1 (C-5); 39,6 (C-6); 184,4 (C-7); 136,2 (C-8); 46,4 (C-9); 123,2 (C-10); 179,1 (C-11); 101,0 (C-1'); 75,6 (C-2'); 78,4 (C-3'); 72,6 (C-4'); 79,2 (C-5'); 63,7 (C-6').

7-O- β -glicopiranosil quercetagina (4)

Aspecto físico: sólido amarelo. IV ν_{\max} KBr cm⁻¹: 3299, 1692, 1649. IEEM *m/z* (int. rel. %): 317(4), 316(9), 302(18), 286(10), 149(2), 137(2). RMN ¹H (300 MHz, D₂O) δ ppm (multiplicidade, *J*): 7,48 (*d*, *J* = 2,1 Hz, H-2'); 6,74 (*d*, *J* = 8,4 Hz, H-5'); 7,22 (*dd*, *J* = 8,4; 2,1 Hz,

H-6'); 6,03 (*s*, H-8); 3,76 (*dd*, *J* = 7,8; 9,9 Hz, H-2''); 3,51-3,63 (*m*, H-3'', H-4'', H-5'' e H-6''a); 3,90 (*d*, *J* = 3,3 Hz, H-6''b).

Ácido 4,5-O-dicafeoilquínico (5)

Aspecto físico: sólido marrom. IV ν_{\max} KBr cm⁻¹: 3358, 1695, 1630. ESEMAR, *m/z* (int. rel. %): 539,1583 [M+Na]⁺ (13), 517 [M+H]⁺ (28), 499 (23), 355 (9), 163 [cafeoil]⁺ (100). Massa calculada para C₂₅H₂₄O₁₂: 516,126776. RMN ¹H (300 MHz, CD₃OD) δ ppm (multiplicidade, *J*): 1,96- 2,29 (*m*, H-2ax, H-2eq); 4,32 (*q*, *J* = 3,0 Hz, H-3); 5,10 (*dd*, *J* = 10,1; 3,0 Hz, H-4); 5,68 (*m*, H-5); 1,96-2,29 (*m*, H-6ax, H-6eq); 6,99 (*d*, *J* = 1,8 Hz, H-2'); 6,72 (*d*, *J* = 8,0 Hz, H-5'); 6,86 (*dd*, *J* = 8,0; 1,8 Hz, H-6'); 7,57 (*d*, *J* = 15,9 Hz, H-7'); 6,25 (*d*, *J* = 15,9 Hz, H-8'); 6,97 (*d*, *J* = 1,8 Hz, H-2''); 6,71 (*d*, *J* = 8,0 Hz, H-5''); 6,88 (*dd*, *J* = 8,0; 1,8 Hz, H-6''); 7,49 (*d*, *J* = 15,9 Hz, H-7''); 6,17 (*d*, *J* = 15,9 Hz, H-8''). RMN ¹³C (75,5 MHz, CD₃OD): δ ppm (BBD): 77,0 (C-1); 40,6 (C-2); 70,7 (C-3); 77,0 (C-4); 69,5 (C-5); 38,8 (C-6); 178,0 (C-7); 127,9 (C-1'); 127,8 (C-1''); 115,2 (C-2'; C-2''); 149,8 (C-3'; C-3''); 147,8 (C-4'); 146,1 (C-4''); 116,6 (C-5, C-5''); 123,3 (C-6'; C-6''); 147,5 (C-7'); 147,8 (C-7''); 115,0 (C-8'); 114,9 (C-8''); 168,9 (C-9'); 168,7 (C-9'').

Ácido 5-O-cafeoilquínico (6)

Aspecto físico: sólido amorfo marrom. IV ν_{\max} KBr cm⁻¹: 3380, 1691. ESEMAR, *m/z* (int. rel. %): 377,1105 [M+Na]⁺ (100), 359 [M+Na-H₂O]⁺ (13), 215 (48), 197 (15), 185 (21), 163 (21). Massa calculada para C₁₆H₁₈O₉: 354,095082. RMN ¹H (300 MHz, D₂O) δ ppm (multiplicidade, *J*): 2,05 (*d*, *J* = 12,0 Hz, H-2ax); 1,96 (*d*, *J* = 12,0 Hz, H-2eq); 4,26 (*d*, $J_{\text{H-3/H-4}} = 3,0$ Hz, H-3); 3,87 (*dd*, $J_{\text{H-4/H-5}} = 10,5$ e $J_{\text{H-4/H-3}} = 3,0$ Hz, H-4); 5,33 (*td*, $J_{\text{H-5/H-4}} = 10,5$; $J_{\text{H-5/H-6ax}} = 10,5$ e $J_{\text{H-5/H-6eq}} = 4,6$ Hz, H-5); 2,15 (*m*, H-6eq e H-6ax); 7,15 (*d*, *J* = 1,8 Hz, H-2''); 6,91 (*d*, *J* = 8,4 Hz, H-5'); 7,06 (*dd*, *J* = 8,2; 1,8 Hz, H-6'); 7,60 (*d*, *J* = 15,9 Hz, H-7'); 6,34 (*d*, *J* = 15,9 Hz, H-8'). RMN ¹³C (75,5 MHz, D₂O): δ ppm (BBD): 79,9 (C-1); 40,2 (C-2); 73,8 (C-3); 75,9 (C-4); 74,2 (C-5); 41,4 (C-6); 184,0 (C-7); 130,1 (C-1'); 118,2 (C-2'); 147,4 (C-3'); 150,2 (C-4'); 119,3 (C-5'); 125,7 (C-6'); 149,2 (C-7'); 117,8 (C-8'); 172,3 (C-9').

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação Araucária (Fundação de Apoio a Pesquisa do Estado do Paraná) pelo auxílio financeiro, à CAPES e ao CNPq pelas bolsas concedidas (A. R. dos Santos e M. P. Barros).

REFERÊNCIAS

1. Corrêa, M. P.; *Dicionário de plantas úteis do Brasil e das exóticas cultivadas*, Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal: Rio de Janeiro, 1984, vol. V, p. 522.
2. Machado, C. A.; *Caderno de Farmácia* **1994**, *10*, 36.
3. Mahato, S. B.; Kundu, A. P.; *Phytochemistry* **1994**, *37*, 1517; Matida, A. K.; Rossi, M. H.; Blumenthal, E. E. A.; Schuquel, I. T. A.; Malheiros, A.; Vidotti, G. J.; *Anais Assoc. Bras. Quím.* **1996**, *45*, 147.
4. Calis, I.; Sticher, O.; *Phytochemistry* **1984**, *23*, 2539.
5. Nair, A. G. R.; Gunasegaran, R.; Krishnan, S.; Bayet, C.; Voirin, B.; *Phytochemistry* **1995**, *40*, 283; D'Agostino, M.; De Simone, F.; Piacente, S.; Pizzi, C.; Senatore, F.; *Phytochemistry* **1997**, *45*, 201.
6. Tatefuji, T.; Izumi, N.; Ohta, T.; Arai, S.; Ikeda M.; Kurimoto, M.; *Biol. Pharm. Bull.* **1996**, *19*, 966.
7. Cheminat, A.; Zawatsky, R.; Becher, H.; Brouillard, R.; *Phytochemistry* **1988**, *27*, 2787.
8. Corthout J.; Pieters, L.; Claeys, M.; Berghe, D. V.; Vlietinck, A.; *Phytochemistry* **1992**, *31*, 1979.
9. Inouye, H.; Takeda, Y.; Nishimura, H.; Kanomi, A.; Okuda, T.; Puff, C.; *Phytochemistry* **1988**, *27*, 2591.
10. Barroso, G. M.; *Sistemática de Angiospermas do Brasil*, Imprensa Universitária: Viçosa, 1986, vol. 3, p. 326.