



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**MARIANO GEORGE SOUSA VIEIRA**

**ESTUDO QUÍMICO DE *Xylopia nitida* DUNAL (ANNONACEAE)**

**FORTALEZA  
2010**

**MARIANO GEORGE SOUSA VIEIRA**

**ESTUDO QUÍMICO DE *Xylopia nitida* DUNAL (ANNONACEAE)**

Dissertação submetida à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química

**Área de Concentração:** Química Orgânica

**Orientadora:** Profa. Dra. Nilce Viana Gramosa Pompeu de Sousa Brasil

FORTALEZA  
2010

V713m   Vieira, Mariano George Sousa  
Estudo químico de *Xylopia nitida* Dunal (Annonaceae)/ Mariano  
George Sousa Vieira, 2010.  
170 f. ; il. color. enc.

Orientadora: Profa. Dra. Nilce Viana Gramosa Pompeu de Souza Brasil  
Área de concentração: Química orgânica  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de  
Ciências, Departamento de Química orgânica e inorgânica, Fortaleza, 2010.

1. Essências e óleos essenciais 2. Diterpenos 3. Embira-branca I. Brasil,  
Nilce Viana Gramosa Pompeu de Souza (orienta.). II. Universidade Federal  
do Ceará – Curso de Pós-Graduação em Química. III. Título.


CDD 660

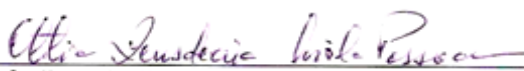
Esta Dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração Química Orgânica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se à disposição dos interessados.

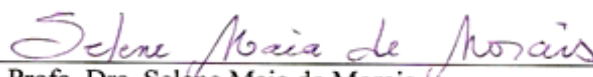
  
Mariano George Sousa Vieira

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 26/02/2010

EXAMINADORES:

  
Prof. Dra. Nilce Viana Gramosa Pompeu de Sousa Brasil  
Universidade Federal do Ceará – UFC

  
Prof. Dra. Otilia Deusdênia Loiola Pessoa  
Universidade Federal do Ceará – UFC

  
Prof. Dra. Selene Maia de Moraes  
Universidade Estadual do Ceará - UECE

*A Deus pela saúde e vida cheia de conquistas.*

*À minha mãe Lídia de Fátima, meu irmão Rafael e  
minha namorada Lorena, pelo amor, carinho e  
incentivo dedicados a mim.*

## **AGRADECIMENTOS**

A professora Nilce Viana Gramosa Pompeu de Sousa Brasil, pela orientação, compreensão, amizade e tempo a mim dedicado para a produção desta dissertação.

Ao professor Edilberto da Rocha Silveira pela contribuição com a coleta da planta e pela realização dos espectros de RMN das substâncias isoladas.

Aos professores do curso de pós-graduação em Química (UFC) pelos conhecimentos a mim transmitidos.

Aos funcionários do curso de pós-graduação em Química (UFC): Célia, Lana, Mundinha e Sr. Paulo, pela ajuda e suporte técnico.

Aos operadores do Infravermelho (Luciana Bertini e Regivaldo) e do Espectrômetro de Massa (Artur e Karen) pela obtenção dos espectros.

Ao analista da EMBRAPA, Hilton César, pela análise dos óleos essenciais por CG-EM e CG-DIC.

À todos os colegas de laboratório pelo companheirismo e experiências vividas durante o curso. Em especial para os amigos João Vito, Manoel Neto, Vanessa e Clêrton por todo o apoio e incentivo nas horas mais difíceis.

Às instituições CNPq, CAPES, FUNCAP, FINEP, PRONEX pelo suporte financeiro ao curso de pós-graduação. Em particular ao CNPq pela bolsa de pesquisa a mim concedida, proporcionando maior dedicação e tempo ao trabalho.

## SUMÁRIO

	Página
<b>LISTA DE NOMENCLATURAS DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>iv</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>vi</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS.....</b>	<b>xi</b>
<b>ÍNDICE DE FLUXOGRAMAS.....</b>	<b>xiii</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>xiv</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>xv</b>
<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1 – ABORDAGEM QUIMIOTAXONÔMICA DA FAMÍLIA ANNONACEAE E DO GÊNERO <i>Xylopi</i>a.....</b>	<b>2</b>
1.1. Taxonomia de Annonaceae.....	2
1.2. Quimiotaxonomia de Annonaceae.....	3
1.3. Considerações Fitogeográficas de <i>Xylopi</i> a.....	4
1.4. Descrição Botânica de <i>Xylopi</i> a L.....	7
1.5. Quimiotaxonomia de <i>Xylopi</i> a L.....	8
<b>CAPÍTULO 2 – ÓLEOS ESSENCIAIS DE <i>Xylopi</i>a.....</b>	<b>42</b>
2.1. Introdução.....	42
2.2. Óleos Essenciais de <i>Xylopi</i> a.....	43
2.2.1. <i>X. aethiopica</i> A. Rich.....	43
2.2.2. <i>X. aromatica</i> (Lamarck).....	44
2.2.3. <i>X. brasiliensis</i> Spreng.....	45
2.2.4. <i>X. discreta</i> (L.f.) Sprague et Hutchins.....	45
2.2.5. <i>X. frutescens</i> Aublet.....	45
2.2.6. <i>X. grandiflora</i> St. Hill.....	46
2.2.7. <i>X. maccrae</i> (F. Muell.) L.S.S.....	46
2.2.8. <i>X. parviflora</i> .....	46
2.2.9. <i>X. polyantha</i> R.E.Fries.....	47
2.2.10. <i>X. sericea</i> St. Hill.....	47
2.2.11. <i>X. sp</i> .....	48
2.2.12. <i>X. emarginata</i> .....	48
2.3. Óleos Essenciais de <i>Xylopi</i> a <i>nitida</i> Dunal.....	49

<b>CAPÍTULO 3 – IDENTIFICAÇÃO DOS CONSTITUINTES VOLÁTEIS DE <i>Xylopi</i></b>	
<b><i>nitida</i> DUNAL.....</b>	<b>50</b>
3.1. Análise quantitativa dos componentes voláteis do óleo essencial das raízes, folhas, casca do caule e caule de <i>Xylopi</i>	
<i>nitida</i> por CG-DIC.....	<b>50</b>
<b>CAPÍTULO 4 – DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL.....</b>	<b>78</b>
4.1. Determinação estrutural de XN-1.....	<b>78</b>
4.2. Determinação estrutural de XN-2.....	<b>87</b>
4.3. Determinação estrutural de XN-3.....	<b>99</b>
4.4. Determinação estrutural de XN-4.....	<b>108</b>
4.5. Determinação estrutural de XN-5.....	<b>111</b>
<b>CAPÍTULO 5 – PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>114</b>
5.1. Métodos Cromatográficos.....	<b>114</b>
5.1.1. Cromatografia líquida em coluna aberta (CC).....	<b>114</b>
5.1.2. Cromatografia em camada delgada (CCD).....	<b>114</b>
5.2. Métodos Espectrométricos.....	<b>114</b>
5.2.1. Espectrometria na Região do Infravermelho (IV).....	<b>114</b>
5.2.2. Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM) e com Detecção de Ionização por Chama (CG-DIC).....	<b>115</b>
5.2.3. Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	<b>115</b>
5.3. Ponto de Fusão.....	<b>116</b>
5.4. Coleta da Planta.....	<b>116</b>
5.5. Extração do óleo essencial de <i>Xylopi</i>	
<i>nitida</i> Dunal.....	<b>116</b>
5.6. Preparação do extrato hexânico da raiz de <i>Xylopi</i>	
<i>nitida</i> Dunal.....	<b>118</b>
5.7. Obtenção e Análise de RXNH-1.....	<b>118</b>
5.8. Tratamento cromatográfico de RXNH-1.....	<b>119</b>
5.8.1. Isolamento de XN-1.....	<b>119</b>
5.8.2. Isolamento de XN-2.....	<b>119</b>
5.9. Reação de epoxidação de RXNH-1.....	<b>120</b>
5.8.1. Isolamento de XN-3.....	<b>121</b>
5.10. Preparação do extrato hexânico do caule de <i>Xylopi</i>	
<i>nitida</i> Dunal.....	<b>123</b>
5.10.1. Tratamento cromatográfico de XNHC.....	<b>123</b>
5.10.1.1. Isolamento de XN-4.....	<b>123</b>
5.10.2. Tratamento cromatográfico de XNEC.....	<b>125</b>



5.10.2.1. Isolamento de XN-5.....	125
<b>CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES.....</b>	<b>127</b>
<b>CAPÍTULO 7 – CONSTANTES FÍSICAS E DADOS ESPECTROSCÓPICOS....</b>	<b>128</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>133</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

	Rotação específica
<b>A</b>	Ampère
<b>BB</b>	Broad Band
<b>CC</b>	Cromatografia em Coluna
<b>CCD</b>	Cromatografia em Camada Delgada
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	Clorofórmio Deuterado
<b>CG-EM</b>	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas
<b>CG-DIC</b>	Cromatografia Gasosa acoplada a Detector de Ionização por Chama
<b>COSY</b>	Correlated Spectroscopy
<b>DEPT</b>	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
<b>EM</b>	Espectro de Massa
<b>HD</b>	Hidrodestilação
<b>gs-HMBC</b>	Gradient Selected-Heteronuclear Multiple Bond Correlation
<b>gs-HSQC</b>	Gradient Selected-Heteronuclear Single Quantum Coherence
<b>IV</b>	Infravermelho
<b><i>m</i>-CPBA</b>	Ácido meta-cloroperbenzóico
<b>NOESY</b>	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
<b>p.f.</b>	Ponto de Fusão
<b>RMN</b>	Ressonância Magnética Nuclear
<b>RMN <sup>13</sup>C</b>	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono – 13
<b>RMN <sup>1</sup>H</b>	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
<b>OEXNR</b>	Óleo essencial das raízes de <i>Xylopiá nitida</i>
<b>OEXNF</b>	Óleo essencial das folhas de <i>Xylopiá nitida</i>
<b>OEXNCC</b>	Óleo essencial da casca do caule de <i>Xylopiá nitida</i>
<b>OEXNC</b>	Óleo essencial do caule de <i>Xylopiá nitida</i>
<b>RXNH</b>	Extrato Hexânico da Raiz de <i>Xylopiá nitida</i>
<b>RXNH-1</b>	Resíduo de RXNH extraído com hexano
<b>RXNH-1 EPOX</b>	Produto da Reação de Epoxidação de RXNH-1
<b>XNEC-HEX</b>	Fração Hexânica da partição líquido-líquido de XNEC
<b>XNHC</b>	Extrato Hexânico do Caule de <i>Xylopiá nitida</i>
<b>XNHC-AcOEt</b>	Fração Acetato de Etila da Coluna Filtrante de XNHC

<b>XNHC-DCM</b>	Fração Diclorometano da Coluna Filtrante de XNHC
<b>XNHC-HEX</b>	Fração Hexânica da Coluna Filtrante de XNHC
<b>XNHC-MeOH</b>	Fração Metanólica da Coluna Filtrante de XNHC
<b>XNEC</b>	Extrato Etanólico do Caule de <i>Xylopia nitida</i>

## ÍNDICE DE FIGURAS

		<b>Página</b>
<b>Figura 1.1</b>	Foto de <i>Xylopi nitida</i> Dunal.....	7
<b>Figura 3.1</b>	Cromatograma (CG-EM) de OEXNR de <i>Xylopi nitida</i> Dunal	55
<b>Figura 3.2</b>	Cromatograma (CG-DIC) de OEXNR de <i>Xylopi nitida</i> Dunal	55
<b>Figura 3.3</b>	Cromatograma (CG-EM) de OEXNF de <i>Xylopi nitida</i> Dunal	56
<b>Figura 3.4</b>	Cromatograma (CG-DIC) de OEXNF de <i>Xylopi nitida</i> Dunal	56
<b>Figura 3.5</b>	Cromatograma (CG-EM) de OEXNCC de <i>Xylopi nitida</i> Dunal	57
<b>Figura 3.6</b>	Cromatograma (CG-DIC) de OEXNCC de <i>Xylopi nitida</i> Dunal	57
<b>Figura 3.7</b>	Cromatograma (CG-EM) de OEXNC de <i>Xylopi nitida</i> Dunal	58
<b>Figura 3.8</b>	Cromatograma (CG-DIC) de OEXNC de <i>Xylopi nitida</i> Dunal	58
<b>Figura 3.9</b>	Espectro de massa do $\alpha$ -pineno.....	59
<b>Figura 3.10</b>	Espectro de massa do canfeno.....	59
<b>Figura 3.11</b>	Espectro de massa do $\beta$ -pineno.....	59
<b>Figura 3.12</b>	Espectro de massa do <i>trans-m</i> -menta-2,8-dieno.....	59
<b>Figura 3.13</b>	Espectro de massa do <i>cis-m</i> -menta-2,8-dieno.....	60
<b>Figura 3.14</b>	Espectro de massa do 2- $\delta$ -careno.....	60
<b>Figura 3.15</b>	Espectro de massa do $\alpha$ -felandreno.....	60
<b>Figura 3.16</b>	Espectro de massa do <i>o</i> -cimeno.....	60
<b>Figura 3.17</b>	Espectro de massa do $\beta$ -felandreno.....	61
<b>Figura 3.18</b>	Espectro de massa do 1,8-cineol.....	61
<b>Figura 3.19</b>	Espectro de massa do (Z)-(3,3-dimetilciclohexilideno)- acetaldeído.....	61
<b>Figura 3.20</b>	Espectro de massa do limoneno.....	61
<b>Figura 3.21</b>	Espectro de massa do (Z)- $\beta$ -ocimeno.....	62
<b>Figura 3.22</b>	Espectro de massa do butóxi-benzeno.....	62
<b>Figura 3.23</b>	Espectro de massa do <i>trans</i> -decahidro-naftaleno.....	62
<b>Figura 3.24</b>	Espectro de massa do canfenilol.....	62
<b>Figura 3.25</b>	Espectro de massa do <i>cis</i> - $\beta$ -terpineol.....	63
<b>Figura 3.26</b>	Espectro de massa do <i>trans</i> -verbenaol.....	63
<b>Figura 3.27</b>	Espectro de massa do terpine-4-ol.....	63
<b>Figura 3.28</b>	Espectro de massa do $\alpha$ -terpineol.....	63
<b>Figura 3.29</b>	Espectro de massa do timol metil éter.....	64

<b>Figura 3.30</b>	Espectro de massa do isotimol metil éter.....	64
<b>Figura 3.31</b>	Espectro de massa do trans-crisantenil acetato.....	64
<b>Figura 3.32</b>	Espectro de massa do $\alpha$ -cubebeno.....	64
<b>Figura 3.33</b>	Espectro de massa do $\alpha$ -copaeno.....	65
<b>Figura 3.34</b>	Espectro de massa do $\beta$ -elemeno.....	65
<b>Figura 3.35</b>	Espectro de massa do $\alpha$ -gurjuneno.....	65
<b>Figura 3.36</b>	Espectro de massa do $\beta$ -cariofileno.....	65
<b>Figura 3.37</b>	Espectro de massa do $\beta$ -cubebeno.....	66
<b>Figura 3.38</b>	Espectro de massa do $\alpha$ -guaieno.....	66
<b>Figura 3.39</b>	Espectro de massa do eremofileno.....	66
<b>Figura 3.40</b>	Espectro de massa do $\alpha$ -amorfeno.....	66
<b>Figura 3.41</b>	Espectro de massa do germacreno D.....	67
<b>Figura 3.42</b>	Espectro de massa do $\beta$ -selineno.....	67
<b>Figura 3.43</b>	Espectro de massa do germancreno B.....	67
<b>Figura 3.44</b>	Espectro de massa do $\alpha$ -selineno.....	67
<b>Figura 3.45</b>	Espectro de massa do $\alpha$ -muuroleno.....	68
<b>Figura 3.46</b>	Espectro de massa do $\gamma$ -cadineno.....	68
<b>Figura 3.47</b>	Espectro de massa do $\beta$ -cadineno.....	68
<b>Figura 3.48</b>	Espectro de massa do elemol.....	68
<b>Figura 3.49</b>	Espectro de massa do espatulenol.....	69
<b>Figura 3.50</b>	Espectro de massa do óxido de cariofileno.....	69
<b>Figura 3.51</b>	Espectro de massa do globulol.....	69
<b>Figura 3.52</b>	Espectro de massa do $\beta$ -copaen-4- $\alpha$ -ol.....	69
<b>Figura 3.53</b>	Espectro de massa do guaiol.....	70
<b>Figura 3.54</b>	Espectro de massa do $\beta$ -gurjuneno.....	70
<b>Figura 3.55</b>	Espectro de massa do 1,10-di-epi-cubenol.....	70
<b>Figura 3.56</b>	Espectro de massa do 1-epi-cubenol.....	70
<b>Figura 3.57</b>	Espectro de massa do <i>trans</i> -isolongifolanona.....	71
<b>Figura 3.58</b>	Espectro de massa do cubenol.....	71
<b>Figura 3.59</b>	Espectro de massa do allohedicariol.....	71
<b>Figura 3.60</b>	Espectro de massa do cadin-4-en-7-ol.....	71
<b>Figura 3.61</b>	Espectro de massa do $\alpha$ -eudesmol.....	72
<b>Figura 3.62</b>	Espectro de massa do $\delta$ -cadinol.....	72

<b>Figura 3.63</b>	Espectro de massa do valeranol.....	72
<b>Figura 3.64</b>	Espectro de massa do $\beta$ -epi-eudesmol.....	72
<b>Figura 3.65</b>	Espectro de massa do 7-epi- $\alpha$ -eudesmol.....	73
<b>Figura 3.66</b>	Espectro de massa da bulnesol.....	73
<b>Figura 3.67</b>	Espectro de massa do $\alpha$ -bisabolol.....	73
<b>Figura 3.68</b>	Espectro de massa do 14-oxi- $\alpha$ -muuroleno.....	73
<b>Figura 3.69</b>	Espectro de massa da acorenona.....	74
<b>Figura 3.70</b>	Espectro de massa do germacrona.....	74
<b>Figura 3.71</b>	Espectro de massa do $\alpha$ -chenopodiol.....	74
<b>Figura 3.72</b>	Espectro de massa do biformeno.....	74
<b>Figura 3.73</b>	Espectro de massa do ciclo-isolongifoleno.....	75
<b>Figura 3.74</b>	Espectro de massa do isopimaradieno.....	75
<b>Figura 3.75</b>	Espectro de massa do ácido hexadecanóico.....	75
<b>Figura 3.76</b>	Espectro de massa do traquilobano.....	75
<b>Figura 3.77</b>	Espectro de massa do manool.....	76
<b>Figura 3.78</b>	Espectro de massa do totareno.....	76
<b>Figura 3.79</b>	Espectro de massa do óxido de manoil.....	76
<b>Figura 3.80</b>	Espectro de massa do carissona.....	76
<b>Figura 3.81</b>	Espectro de massa do olealdeído.....	77
<b>Figura 3.82</b>	Espectro de massa do caure-16-eno.....	77
<b>Figura 3.83</b>	Espectro de massa da esclareno.....	77
<b>Figura 4.1</b>	Subestruturas I e II para XN-1 mostrando as principais correlações observadas no espectro gs-HMBC.....	79
<b>Figura 4.2</b>	Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ [ $\delta$ , 125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] de XN-1.....	83
<b>Figura 4.3</b>	Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -DEPT ( $\theta=135$ ) de XN-1.....	83
<b>Figura 4.4</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ [ $\delta$ , 500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] de XN-1.....	84
<b>Figura 4.5</b>	Diagrama de contorno do espectro de RMN bidimensional de correlação heteronuclear $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ com detecção inversa gs-HSQC [ $\delta$ , 500 MHz X 125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] de XN-1.....	84
<b>Figura 4.6</b>	Diagrama de contorno do espectro de RMN bidimensional de correlação heteronuclear $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ com detecção inversa gs-HMBC [ $\delta$ , 500 MHz X 125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] de XN-1.....	85
<b>Figura 4.7</b>	Espectro na região do IV [ $\text{cm}^{-1}$ , NaCl] de XN-1.....	86

<b>Figura 4.8</b>	Espectro de massas de XN-1 (impacto eletrônico 70 eV).....	86
<b>Figura 4.9</b>	Subestrutura para XN-2 mostrando as principais correlações observadas no espectro COSY.....	88
<b>Figura 4.10</b>	Subestruturas I e II para XN-2 mostrando as principais correlações observadas no espectro gs-HMBC.....	88
<b>Figura 4.11</b>	Conformações em cadeira representando a compressão estérica da carboxila na posição axial sobre a metila C-20.....	89
<b>Figura 4.12</b>	Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -BB [ $\delta$ , 125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] de XN-2.....	93
<b>Figura 4.13</b>	Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -DEPT ( $\theta=135$ ) de XN-2.....	93
<b>Figura 4.14</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ [ $\delta$ , 500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] de XN-2.....	94
<b>Figura 4.15</b>	Diagrama de contorno do espectro de RMN de correlação homonuclear $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ COSY [ $\delta$ , 125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] de XN-2.....	95
<b>Figura 4.16</b>	Diagrama de contorno do espectro de RMN bidimensional de correlação heteronuclear $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ com detecção inversa gs-HSQC [ $\delta$ , 500 MHz X 125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] de XN-2.....	96
<b>Figura 4.17</b>	Diagrama de contorno do espectro de RMN bidimensional de correlação heteronuclear $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ com detecção inversa gs-HMBC [ $\delta$ , 500 MHz X 125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] de XN-2.....	97
<b>Figura 4.18</b>	Espectro de massas de XN-2 (impacto eletrônico 70 eV).....	98
<b>Figura 4.19</b>	Espectro na região do IV [ $\text{cm}^{-1}$ , NaCl] de XN-2.....	98
<b>Figura 4.20</b>	Subestruturas (I) e (II) de XN-3 mostrando as principais correlações apresentadas no espectro de gs-HMBC.....	100
<b>Figura 4.21</b>	Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -BB [ $\delta$ , 125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] de XN-3.....	104
<b>Figura 4.22</b>	Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -DEPT ( $\theta=135$ ) [ $\delta$ , 125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] de XN-3.....	104
<b>Figura 4.23</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ [ $\delta$ , 500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] de XN-3.....	105
<b>Figura 4.24</b>	Diagrama de contorno do espectro de RMN bidimensional de correlação heteronuclear $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ com detecção inversa gs-HSQC [ $\delta$ , 500 MHz X 125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] de XN-3.....	106
<b>Figura 4.25</b>	Diagrama de contorno do espectro de RMN bidimensional de correlação heteronuclear $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ com detecção inversa gs-HMBC [ $\delta$ , 500 MHz X 125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] de XN-3.....	107
<b>Figura 4.26</b>	Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -BB [ $\delta$ , 125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] de XN-4.....	110

<b>Figura 4.27</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ [ $\delta$ , 500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ] de XN-4.....	110
<b>Figura 4.28</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , 500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de XN-5.....	112
<b>Figura 4.29</b>	Espectro de $^{13}\text{C}$ -BB ( $\delta$ , 125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de XN-5.....	113
<b>Figura 4.30</b>	Espectro de massa (impacto eletrônico 70 eV) de XN-5	113
<b>Figura 5.1</b>	Foto da exsicata da espécie <i>Xylopiia nitida</i> Dunal.....	116
<b>Figura 5.2</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de RXNH-1.....	118
<b>Figura 5.3</b>	Reação de epoxidação do ácido caur-16-en-19-óico.....	120
<b>Figura 5.4</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de RXNH-1 EPOX.....	121



## ÍNDICE DE TABELAS

	<b>Página</b>
<b>Tabela 1.1</b> Ocorrência de variadas classes de compostos em <i>Xylopi</i> em número de citações bibliográficas.....	11
<b>Tabela 1.2</b> Diterpenos atisanos de <i>Xylopi</i> .....	15
<b>Tabela 1.3</b> Diterpenos cauranos de espécies do gênero <i>Xylopi</i> .....	17
<b>Tabela 1.4</b> Diterpenos beierenos de espécies do gênero <i>Xylopi</i> .....	19
<b>Tabela 1.5</b> Diterpenos labdânicos de espécies do gênero <i>Xylopi</i> .....	22
<b>Tabela 1.6</b> Diterpenos traquilobânicos de espécies do gênero <i>Xylopi</i> .....	24
<b>Tabela 1.7</b> Diterpeno colavânico de espécies do gênero <i>Xylopi</i> .....	24
<b>Tabela 1.8</b> Dímeros diterpênicos de espécies do gênero <i>Xylopi</i> .....	26
<b>Tabela 1.9</b> Número de diterpenos encontrados em espécies de <i>Xylopi</i> .....	29
<b>Tabela 1.10</b> Alcalóides benziltetraisoquinolínicos de espécies do gênero <i>Xylopi</i> .....	31
<b>Tabela 1.11</b> Alcalóides protoberberínicos de espécies do gênero <i>Xylopi</i> .....	33
<b>Tabela 1.12</b> Alcalóides tetrahidroprotoberberínicos de espécies do gênero <i>Xylopi</i> .....	34
<b>Tabela 1.13</b> Alcalóides protoaporfínicos de espécies do gênero <i>Xylopi</i> .....	34
<b>Tabela 1.14</b> Alcalóides aporfínicos de espécies do gênero <i>Xylopi</i> .....	36
<b>Tabela 1.15</b> Alcalóides oxoaporfínicos de espécies do gênero <i>Xylopi</i> .....	40
<b>Tabela 3.1</b> Comparação entre os componentes voláteis identificados nos óleos essenciais de <i>Xylopi nitida</i> em estudo e os dados descritos na literatura.....	52
<b>Tabela 4.1</b> Deslocamentos químicos de RMN <sup>13</sup> C de XN-1 com padrão de hidrogenação (RMN <sup>13</sup> C-BB e DEPT, δ, CDCl <sub>3</sub> , 125 MHz).....	80
<b>Tabela 4.2</b> Comparação entre os dados de RMN <sup>13</sup> C de XN-1 (δ, CDCl <sub>3</sub> , 125 MHz) e ácido traquiloban-19-óico (264) (δ, CDCl <sub>3</sub> , 25,15 MHz) (ST PYREK et al, 1979).....	81
<b>Tabela 4.3</b> Dados de RMN bidimensional de correlação heteronuclear <sup>13</sup> C- <sup>1</sup> H com detecção inversa gs-HSQC e gs-HMBC de XN-1 (CDCl <sub>3</sub> , δ, 500 MHz X 125 MHz).....	82
<b>Tabela 4.4</b> Deslocamentos químicos de RMN <sup>13</sup> C de XN-2 com padrão de hidrogenação (RMN <sup>13</sup> C-BB e DEPT, δ, CDCl <sub>3</sub> , 125 MHz).....	90

<b>Tabela 4.5</b>	Dados de RMN bidimensional de correlação heteronuclear $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ com detecção inversa gs-HSQC e gs-HMBC de XN-2 ( $\text{CDCl}_3$ , $\delta$ , 500 MHz X 125 MHz).....	91
<b>Tabela 4.6</b>	Comparação entre os dados de RMN $^{13}\text{C}$ de XN-2 ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) e ácido traquiloban-19-óico (272) e ácido traquiloban-18-óico (273) ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 25,15 MHz) (YUAN-WAH & HARRISON, 1997).....	92
<b>Tabela 4.7</b>	Deslocamentos químicos de RMN $^{13}\text{C}$ de XN-3 com padrão de hidrogenação (RMN $^{13}\text{C}$ -BB e DEPT, $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz).....	101
<b>Tabela 4.8</b>	Dados de RMN bidimensional de correlação heteronuclear $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ com detecção inversa gs-HSQC e gs-HMBC de XN-3 ( $\text{CDCl}_3$ , $\delta$ , 500 MHz X 125 MHz).....	102
<b>Tabela 4.9</b>	Comparação entre os dados de RMN $^{13}\text{C}$ de XN-3 ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) e ácido traquiloban-18-óico (273) ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 25,15 MHz) (YUAN-WAH & HARRISON, 1997).....	103
<b>Tabela 4.10</b>	Comparação entre os Dados de RMN $^{13}\text{C}$ de XN-4 ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) e da literatura [MACARI et al., 1990] ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 20 MHz), [MOREIRA, 2001] ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz).....	109
<b>Tabela 4.11</b>	Dados de RMN $^1\text{H}$ de XN-5 ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz).....	112
<b>Tabela 5.1</b>	Extração dos óleos essenciais de <i>X. nitida</i> .....	117
<b>Tabela 5.2</b>	Resultados da coluna cromatográfica da fração 40-59 RXNH-1.....	120
<b>Tabela 5.3</b>	Resultados da coluna cromatográfica de RXNH-1 EPOX.....	122
<b>Tabela 5.4</b>	Resultados da coluna cromatográfica de XNHC.....	123
<b>Tabela 5.5</b>	Resultados da coluna cromatográfica de XNHC-DCM.....	124
<b>Tabela 5.6</b>	Resultados da coluna cromatográfica de XNEC.....	125
<b>Tabela 5.7</b>	Resultado da coluna cromatográfica de XNEC-HEX.....	126

## ÍNDICE DE FLUXOGRAMAS

<b>Fluxograma 5.1</b>	Método de extração do óleo essencial das raízes, folhas, casca do caule e caule.....	117
<b>Fluxograma 5.2</b>	Isolamento dos constituintes não-voláteis do extrato hexânico das raízes de <i>X. nitida</i> .....	122
<b>Fluxograma 5.3</b>	Isolamento de XN-4 a partir do extrato hexânico do caule de <i>X. nitida</i> .....	124
<b>Fluxograma 5.4</b>	Isolamento de XN-5 a partir do extrato etanólico do caule de <i>X. nitida</i> .....	126

## RESUMO

*Xylopiã nitida*, conhecida popularmente como embira-branca, é uma espécie pertencente à família Annonaceae, vastamente distribuída na região da serra do Araripe. Não há descrição na literatura de uso desta espécie na medicina popular. O objetivo principal deste trabalho é o de contribuir para o conhecimento químico de espécies do gênero *Xylopiã*. Este trabalho relata o estudo químico das raízes e caule de um espécime de *Xylopiã nitida* Dunal coletada na localidade da Serra dos Prazeres, Crato – Ceará. O estudo dos óleos essenciais das folhas, raízes, caule e casca do caule de *X. nitida* resultou na identificação de 77 constituintes, correspondendo a mais de 94% da composição de cada óleo. Na análise dos óleos constatou-se a presença de monoterpenos, sesquiterpenos e diterpenos. A análise cromatográfica do extrato hexânico das raízes de *X. nitida* possibilitou o isolamento de três diterpenos de esqueleto traquilobânico. Os compostos foram (-)-traquilobano, ácido (-)-traquiloban-19-óico e seu epímero em C-4, ácido (-)-traquiloban-18-óico. Foi possível ainda a identificação do ácido caur-16-en-19-óico e de seu derivado epóxido, ácido 16,17-epóxi-cauran-19-óico, ainda que em mistura com o ácido (-)-traquiloban-18-óico. Através da análise cromatográfica do extrato hexânico do caule de *X. nitida* foi possível obter uma mistura de dois esteróides  $\beta$ -sitosterol e estigmasterol. A partir do extrato etanólico dos caules foi isolado o oleato de etila. A composição química dos óleos essenciais estudados foi determinada por CG-EM e quantificada por GG-DIC. O isolamento dos constituintes químicos presentes nos extratos da raiz e caule de *X. nitida* foi realizada por métodos cromatográficos convencionais e a determinação estrutural das substâncias isoladas foi realizada a partir de métodos espectrométricos como: IV, EM, RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , incluindo técnicas bidimensionais como, COSY, gs-HSQC e gs-HMBC.

## ABSTRACT

*Xylopia nitida*, commonly known as “embira-branca”, is a species of the Annonaceae family, widely distributed at the Araripe’s Plateau. There is no description in the literature of use of this species in folk medicine. The objective of this work is to contribute to the knowledge of chemical species of *Xylopia* (Annonaceae). This work reports the chemical study of the roots and stems of a specimen of *Xylopia nitida* Dunal (Annonaceae) collected in the town of Serra dos Prazeres, Crato - Ceará. The study of essential oils from leaves, roots, stems and stem bark of *X. nitida* resulted in the identification of 77 constituents, accounting for more than 94% of the composition of each oil. The analysis of the oils showed the presence of monoterpenes, sesquiterpenes and diterpenes. The chromatographic analysis of hexane extract of the roots of *X. nitida* allowed the isolation of three diterpenes of trachylobane skeleton. The compounds are (-)-trachylobane, (-)-trachyloban-19-oic acid and its epimer at C-4, (-)-trachyloban-18-oic acid. It was possible to identify the kaur-16-en-19-oic acid and its derivative epoxide, 16,17-epoxy-kauran-19-oic acid, even in combination. By chromatographic analysis of hexane extract of stem of *X. nitida* was possible to obtain a mixture of two steroid  $\beta$ -sitosterol and stigmasterol. From the ethanol extract of the stems was isolated the ethyl oleate. The chemical composition of essential oils studied was determined by GC-MS and quantified by GG-FID. The isolation of chemical constituents presents in the root and stem extracts of *X. nitida* was performed by conventional chromatographic methods and the structure determination of the isolated compounds was achieved by spectroscopic methods such as IR, MS,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR, including techniques such as two-dimensional, COSY, gs-HSQC and gs-HMBC.

# INTRODUÇÃO

## INTRODUÇÃO

A família Annonaceae compreende cerca de 2.100 espécies classificadas em 130 gêneros distribuídos nas zonas tropicais e subtropicais do planeta (MARTINS, 1996). Dos gêneros que compõem a família Annonaceae predominam: *Annona* L., *Duguetia* St. Hill, *Guatteria* Ruiz et Pavon, *Rollinia* St. Hill. e *Xylopia* L (SAITO, 1990).

Algumas espécies de *Xylopia* podem ser usadas como substitutos de pimentas como é o caso de *X. brasiliensis* (pimenta de macaco) que é encontrada nos estados de Minas Gerais, Espírito Santo, Santa Catarina, Rio de Janeiro e São Paulo e *X. grandiflora* St. Hill. (pimenta de bugre) que cresce no cerrado brasileiro (MORS, 1966).

Levantamento bibliográfico nos *sites* de busca *Science Direct* e *Scifinder* sobre o gênero *Xylopia* mostrou que o primeiro relato sobre este gênero data de 1930 e descreve a possibilidade da utilização da madeira na fabricação de papel (OPFERMANN, 1930). Duas citações foram encontradas descrevendo o estudo do óleo essencial das folhas de *X. nitida* encontradas na Guiana Francesa e no estado do Pará, Brasil (FOURNIER et al., 1993; MAIA et al., 2005).

O estudo químico de *Xylopia nitida* visa:

- a) Determinar a composição química dos componentes voláteis e dos extratos obtidos de diversas partes da planta nativa da flora cearense;
- b) Contribuir para o conhecimento químico da espécie *Xylopia nitida*.

**CAPÍTULO**

**1**

**ABORDAGEM  
QUIMIOTAXONÔMICA DA  
FAMÍLIA ANNONACEAE**





# 1. ABORDAGEM QUIMIOTAXONÔMICA DA FAMÍLIA ANNONACEAE E DO GÊNERO *Xylopi*

## 1.1. Taxonomia de Annonaceae

A família Annonaceae é representada por plantas tropicais a subtropicais, compreendendo aproximadamente 2.100 espécies distribuídas em 130 gêneros em todo o mundo (MARTINS, 1996), estando presente principalmente na África, Ásia, Américas Central e do Sul até a Austrália (EKUNDAYO, 1989).

De acordo com o sistema taxonômico de Engler (1964), a família Annonaceae pertence à ordem Magnoliales que inclui famílias importantes como a Magnoliaceae, Myristicaceae e Lauraceae.

Cronquist (1988) propôs uma classificação considerando diversos aspectos morfo-fisiológicos, em uma consistente linha filogenética, onde a família Annonaceae encontra-se inserida na divisão Magnoliophyta, classe Magnoliatae e ordem Magnoliales.

A família Annonaceae consiste de árvores ou arbustos, folhas simples, inteiras, alternas, sem estípulas, flores isoladas, actinomorfas, hermafroditas, diclamídeas, trímeras, com pétalas e sépalas carnosas, polistêmones. Apresenta ovário súpero multicarpelar, diali, sendo raro gamocarpelar. O fruto apocárpico é carnoso, sendo que inúmeras espécies desta família produzem frutos comestíveis. Os frutos secos de algumas Annonáceas são utilizados como condimentos. Das espécies que apresentam frutos comestíveis, as mais conhecidas são: *Annona squamosa* (fruta-do-conde), *Annona muricata* (pinha), *Annona paludosa* (araticum-do-brejo), *Rollinia mucosa* (biriba), *Xylopi sericea* (pimenta do sertão), *Xylopi aromatica* (pimenta de macaco) (AGAREZ, 1994), a fruta norte-americana paw-paw (*Asimina terrimoya*) e pimenta etiópica (*Xylopi aethiopica*) (EKUNDAYO, 1989).

Dentro da família Annonaceae, os gêneros com o maior número de espécies são *Annona* e *Xylopi*, sendo este último frequente nas matas do litoral e nos cerrados (JOLY, 1977).

## 1.2. Quimiotaxonomia de Annonaceae

A família Annonaceae é uma das famílias botânicas mais estudadas em todo o mundo. Das espécies de Annonaceae que apresentaram algum estudo químico, foi possível observar que diterpenos foram encontrados em espécies da América do Sul, África e Ásia. Os compostos diterpênicos predominantes são aquelas de esqueleto: atisânicos, labdânicos, traquilobânicos e caurânicos, principalmente nos gêneros *Xylopi*a e *Annona* (SAITO, 1990).

Citações da literatura mostram através da distribuição geográfica das espécies estudadas, que as espécies que vegetam em regiões isoladas como Austrália, América Central, Madagascar e Indonésia não mostram a presença de diterpenos e flavonóides (SAITO, 1990).

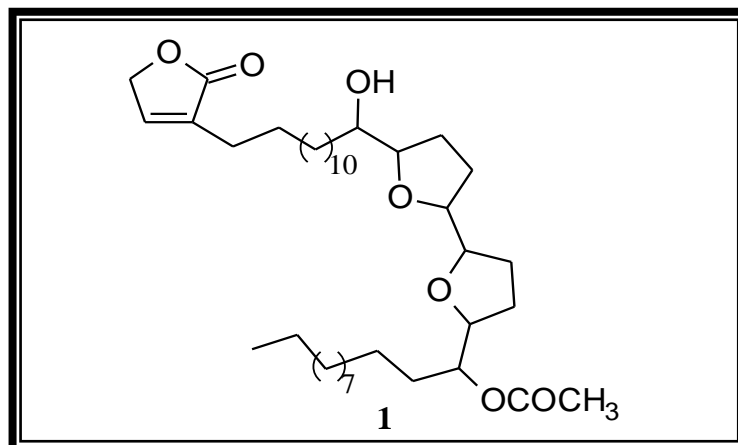
É muito comum à família Annonaceae a presença de alcalóides, sendo que os mais importantes isolados de Annonaceae são os 1-benzil-tetraisoquinolínicos e os mais encontrados foram os aporfínicos (SAITO, 1990).

Inúmeras classes de diferentes compostos são encontradas em Annonaceae, dentre estas são citadas: carboidratos, lipídios, fenilpropanóides, flavonóides, taninos, terpenóides, poliacetilenos e alcalóides (MARTINS, 1996).

Vários estudos de plantas da família Annonaceae estão relacionados com alguma atividade farmacológica, já que são bastante empregadas na forma de fitoterápicos. A espécie *Cleistopholis patens* é uma árvore africana endêmica, cuja casca é usada no tratamento da hepatite infecciosa (HUTCHINGSON, 1954), enquanto o óleo essencial do fruto de *Miliusa tomentosa* apresenta efeito analgésico (MENON, 1970).

As atividades antibacteriana e antifúngica dos óleos essenciais das folhas de *Polyalthia longifolia* foram relatadas por Jain (1971, 1972) e Rao (1972), enquanto que os óleos essenciais de *X. aethiopica* e *X. sericea* apresentam atividade antimicrobiana (BROPHY, 1998).

Um estudo biomonitorado de *Uvaria accuminata*, resultou no isolamento e elucidação estrutural da uvaricina (**1**) uma substância com atividade antitumoral não usual, sendo considerada a primeira substância de uma nova classe de compostos isolados de Annonaceae, as acetogeninas (MARTINS, 1996). Posteriormente, várias acetogeninas foram isoladas de outros gêneros da família Annonaceae, dentre os quais podem ser citados *Asimina*, *Goniothalamus*, *Rollinia*, *Annona* e recentemente de *Xylopi*a *aromatica* (COLMAN-SAZARBITORIA et al., 2000).



As acetogeninas apresentam potentes atividades biológicas como: citotóxica, antitumoral, antimalárica, antimicrobiana, *antifeedant* (relacionada ao apetite) e pesticida (MARTINS, 1996).

Também se encontram descritas na literatura diversas citações relacionadas com atividades farmacológicas de substâncias obtidas de plantas da família Annonaceae, tais como: citotóxica (C-benzil-flavanonas, butenolídeos), antimicrobiana (C-benzil-flavanonas), antitumoral (diterpenos, alcalóides oxoaporfínicos), antiparkinsoniana (alcalóide 7-hidróxi-aporfínico), antibacteriana e antifúngica (alcalóides oxoaporfínicos) (LEBOEUF et al, 1982; MARTINS, 1996).

### 1.3. Considerações fitogeográficas de *Xylopi*

*Xylopi* é o único gênero de Annonaceae que é pantropical, ou seja, é distribuído através dos trópicos dos maiores continentes como Ásia, África e nas Américas. Embora esteja presente ao longo dos trópicos, cada espécie é bem característica de uma determinada localização (JOHNSON, 2000).

Cerca de 140 espécies de *Xylopi* podem ser classificadas de acordo com sua distribuição geográfica, não incluindo as espécies não-identificadas e as que estão à espera de identificação, mas é estimado ocorrer aproximadamente 170 espécies deste gênero no mundo.

Levantamento bibliográfico do gênero *Xylopi* permitiu classificar as espécies deste gênero de acordo com a distribuição geográfica:

a) Nas áreas Neotropicais (incluem regiões das Américas do Norte e do Sul). São encontradas 62 espécies do gênero *Xylopia*:

*X. amazonica*, *X. amoena*, *X. aromatica*, *X. barbata*, *X. benthamii*, *X. bocatorena*, *X. brasiliensis*, *X. calophylla*, *X. cayennensis*, *X. chivantensis*, *X. chocoensis*, *X. columbiana*, *X. conjugens*, *X. crinita*, *X. cuspidata*, *X. densiflora*, *X. discreta*, *X. egleriana*, *X. ekmanii*, *X. emarginata*, *X. emarginata* Martius var. *duckei*, *X. excellens*, *X. frutescens*, *X. frutescens* var. *ferruginea*, *X. hastarum*, *X. involucrata*, *X. laevigata*, *X. laceolata*, *X. langdoriana*, *X. ligustrifolia*, *X. longicuspis*, *X. macrantha*, *X. manausensis*, *X. meridensis*, *X. micans*, *X. mutiflora*, *X. muricata*, *X. nervosa*, *X. nitida*, *X. nitida* var. *nervosa*, *X. obtusifolia*, *X. ochrantha*, *X. panamensis*, *X. parviflora*, *X. peruviana*, *X. polyantha* var. *nicaraguensis*, *X. prancei*, *X. roigii*, *X. sericea*, *X. spruceana*, *X. surinamensis*, *X. tricostemon*, *X. uniflora*, *X. venezuelana*, *X. xylantha*.

b) No Continente Africano são descritas 31 espécies:

*X. acutiflora*, *X. aethiopica*, *X. africana*, *X. arenaria*, *X. aurantiiodora*, *X. batesii*, *X. collina*, *X. cupularis*, *X. eliotii*, *X. flamignii*, *X. gilbertii*, *X. gilviflora*, *X. holtzii*, *X. hypolampra*, *X. katangensis*, *X. letestui*, *X. mildbraedii*, *X. odoratissima*, *X. paniculata*, *X. parviflora*-African, *X. phloiodora*, *X. pyanertii*, *X. quintasii*, *X. rubescens*, *X. staudii*, *X. talbotii*, *X. tomentosa*, *X. torrei*, *X. toussantii*, *X. villosa*, *X. wilwerthii*.

c) Em Madagascar são descritas 26 espécies:

*X. ambanjensis*, *X. amplexicaulis*, *X. beananensis*, *X. bemarivensis*, *x. bruxifolia*, *X. capuronii*, *X. danguyella*, *X. dielsii*, *X. fananehanensis*, *X. flexuosa*, *X. flexuosa* var. *latifolia*, *X. ghesquiereana*, *X. humbertii*, *X. humblotiana*, *X. lamarckii*, *X. lamii*, *X. lastelliana* var. *acuta*, *X. lastelliana* var. *lastelliana*, *X. lemurica*, *X. madgascariensis*, *X. microphylla*, *X. perrieri*, *X. pseudolemurica*, *X. richardii*, *X. sahafariensis*, *X. sericolampra*.

d) No leste da Malásia, são descritas 12 espécies:

*X. calosericea*, *X. degeneri*, *X. dibaccata*, *X. maccraei*, *X. micrantha*, *X. pacifica*, *X. pallenscens*, *X. pancheri*, *X. papuana*, *X. peekelii*, *X. vieillardii*, *X. vitiensis*.

e) No oeste da Malásia, são descritas 22 espécies:

*X. beccarii*, *X. caudata*, *X. championii*, *X. coriifolia*, *X. dehicens*, *X. densifolia*, *X. elliptica*, *X. ferruginea*, *X. fusca*, *X. glauca*, *X. magna*, *X. malayana*, *X. nigricans*, *X.*

*oxyantha*, *X. parviflora*, *X. pierrei*, *X. poilanei*, *X. pulchella*, *X. rubella*, *X. stenopetala*, *X. subdehiscens*, *X. vielana*.

Rizzini (1997) cita o gênero *Xylopi*a como um dos 156 gêneros comuns às florestas amazônica, atlântica e do planalto central. Segundo Braga (1978), Corrêa (1984) e Rocha (1981), no Brasil são encontradas 21 espécies do gênero *Xylopi*a: *X. aethiopica* Rich. (pimenta-da-África), *X. aromatica* Baill. (pimenta-dos-negros), *X. amazonica* R. E. Fries, *X. barbata* (pimenta do mato), *X. benthamii* R. Fries, *X. brasiliensis* Spreng (pindaíba de folha pequena), *X. calophylla* R. E. Fries, *X. crinita* R. E. Fries, *X. discreta* (L.F.) Sprague et Hutchins, *X. emarginata* Mart. (pindaíba-preta), *X. emarginata* Mart. Van duckei R. E. Fries, *X. frutescens* Aubl. (embiriba-vermelha, coagerucú), *X. frutescens* Aubl. var. *ferruginea* R. E. Fries, *X. grandiflora* St. Hil. (embiriba-branca), *X. laevigata*, *X. langsdorfiana* St. Hil. (pimenta da terra), *X. manauensis* Aristeguieta, *X. nitida* Dunal, *X. ochrantha*, *X. prancei* Aristeguieta, *X. sericea* St. Hil. (pindaíba-vermelha), *X. xylopioides* Standley (fruta de burro).

No Ceará, podem ser encontradas as espécies *X. frutescens* Aubl., *X. grandiflora* St. Hil. (BRAGA, 1978), *X. nitida* Dunal e *X. sericea*.

Destas espécies arbóreas, aquelas que ocorrem na Mata Atlântica são: *X. brasiliensis*, *X. emarginata*, *X. frutescens*, *X. langsdorfiana*. No cerrado, são encontradas: *X. aromatica*, *X. brasiliensis*, *X. grandiflora* e *X. sericea*. *Xylopi*a *nitida* é encontrada na região da Chapada do Araripe, no estado do Ceará.

Na Estação Ecológica de Caetetus, região sudeste do estado de São Paulo, a espécie arbórea encontrada é a *X. brasiliensis*.

As espécies encontradas das Guianas até São Paulo foram identificadas como *X. aromatica*, *X. xylopioides* e *X. frutescens*. Já em Minas Gerais, Goiás e Rio de Janeiro, as espécies arbóreas mais encontradas são *X. brasiliensis* e *X. sericea*. *Xylopi*a *brasiliensis* também vegeta nos estados do Espírito Santo e Santa Catarina. Na Bahia encontram-se *X. aethiopica* e *X. emarginata*.

Das espécies de *Xylopi*a encontradas no Brasil, *X. brasiliensis* é indicada para recomposição da mata ciliar, enquanto que *X. aromatica* é uma espécie da flora brasileira ameaçada de extinção.

#### 1.4. Descrição botânica de *Xylopi* L.

O gênero *Xylopi* compreende árvores e arbustos, comuns na América tropical (SAITO, 1990). De uma maneira geral, o gênero *Xylopi* pode ser descrito como árvores ou arbustos tropicais, distribuídas em aproximadamente 170 espécies do mundo (FAULKNER et al., 1985). Apresentam folhas coriáceas, muitas vezes dísticas, flores grandes e drupas aromáticas, ao qual pertence a embira-preta. Os frutos de 2 a 3 cm de comprimento (MORS, 1966), são apocápicos secos capsulares e com cada frutículo separado (JOLY, 1976).

*Xylopi nitida* (Figura 1.1) é uma pequena árvore encontrada na Guiana Francesa, onde é conhecida por Yâwî-sî (FOURNIER et al., 1993), descrita por Dunal em 1817 (FRIES, 1931). No Brasil é vastamente distribuída na Serra do Araripe. Não há descrição na literatura de algum uso desta espécie na medicina popular.



**Figura 1.1 – Foto de *Xylopi nitida* Dunal**

### 1.5. Quimiotaxonomia de *Xylopi* L.

O estudo quimiotaxonômico do gênero *Xylopi* tem por objetivo buscar uma relação entre as espécies, possibilitando a determinação de alguma semelhança entre localização geográfica e constituição química. Desta forma, torna-se possível observar se determinadas plantas foram deslocadas de seu habitat original e tentar compreender a evolução das espécies no parâmetro mundial.

Levantamento bibliográfico exaustivo no *Chemical abstracts*, resumos da ABQ, SBQ, SBPC, dissertações de mestrado e teses de doutorado, mostrou que das 143 espécies do gênero *Xylopi* registrados, somente 21 apresentam algum estudo químico.

Variados estudos referentes a diferentes classes de compostos foram observados para o gênero *Xylopi* principalmente relacionados à diterpenos e alcalóides. Diterpenos do tipo atisano, caurano, labdano e traquilobano foram os mais encontrados, enquanto que dos alcalóides observados, os aporfínicos predominaram. Outras classes de compostos foram relatadas na literatura para o gênero *Xylopi*, dentre estas se encontram as acetogeninas, aminoácidos, ácidos graxos, chalconas, carboidratos, esteróides, flavonóides, lignanas e taninos (tabela 1.1, pág. 11).

Citações com respeito à presença de carboidratos foram encontradas para algumas espécies, tais como *X. benthamii*, *X. grandiflora* e *Xylopi* sp., cuja identificação e determinação quantitativa de monossacarídeos foi realizada por Reicher (1978), que identificou raminose, arabinose, xilose, manose, galactose, glicose e ácido urônico nestas espécies. Goma e mucilagem foram encontradas nos frutos de *X. longifolia* (LEBOEUF et al., 1982).

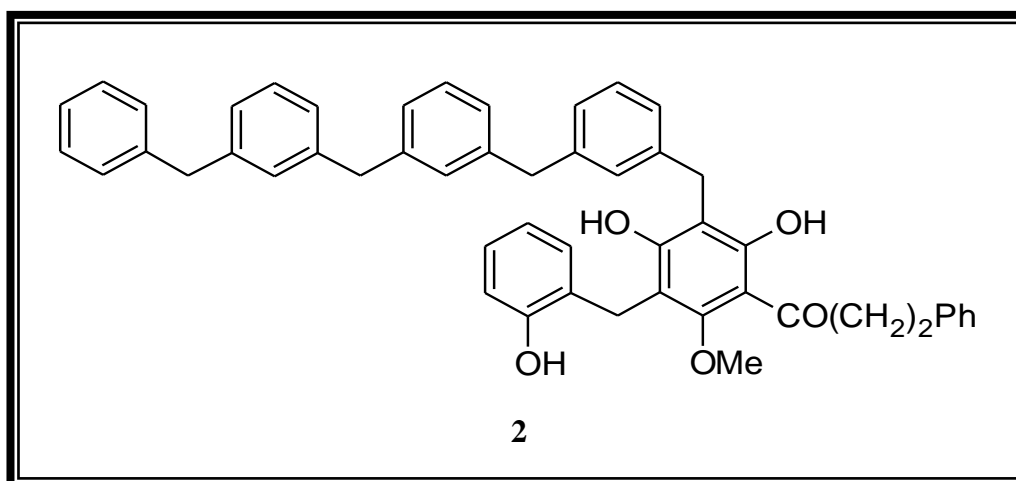
Estudos relacionados com a presença de ácidos graxos foram encontrados para *X. sericea*, sendo identificados por CG-EM os seguintes ácidos após análise dos seus respectivos ésteres metílicos: ácido láurico (1,4%), lauroléico (0,9%), laurinoléico (3,6%), mirístico (0,7%), miristoléico (1,6%), miristinoléico (1,7%), palmítico (30,3%), esteárico (4,4%) oléico (27,1%) e linoléico (28,4%) (CÂMARA, 1994). Também foram encontradas citações sobre ácidos graxos obtidos dos frutos e sementes de *X. aethiopica*, *X. brasiliensis* e *X. longifolia* (LEBOEUF et al., 1982).

Estudo sobre aminoácidos contidos nas folhas, casca do caule e casca das raízes de *Xylopi longifolia* foram descritas por Touché (1981), levando a identificação de arginina, histidina, lisina e ornitina.

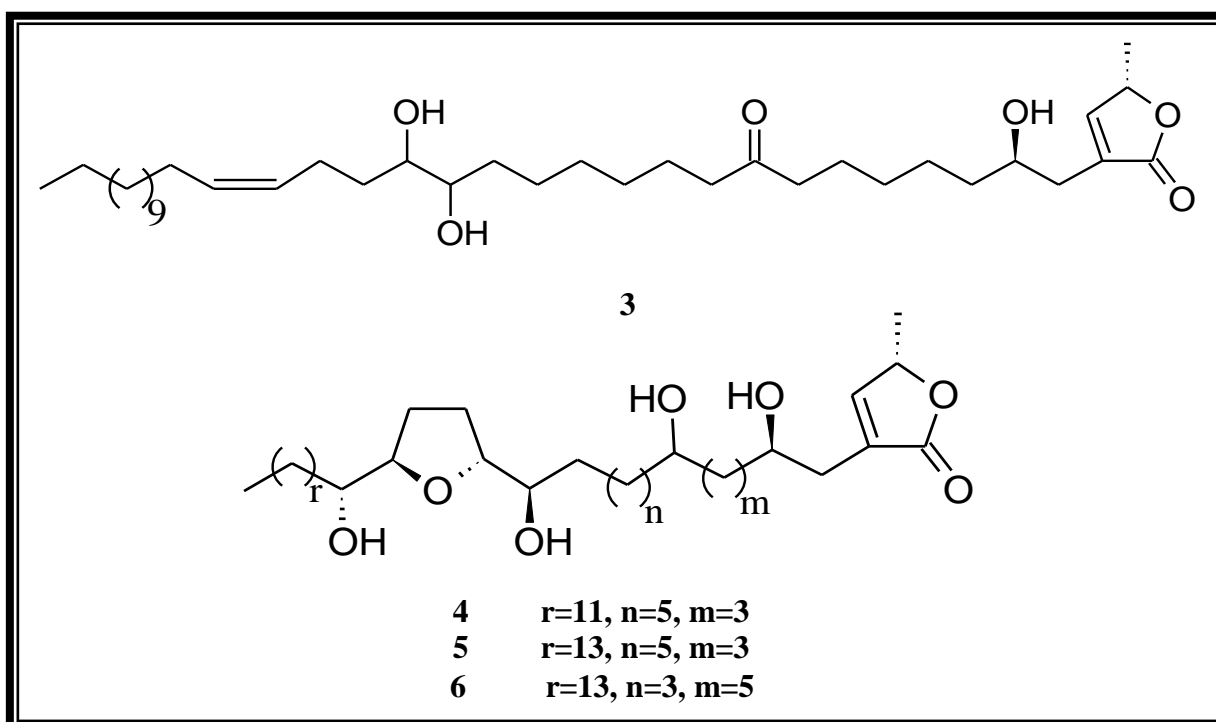


Balogun (1988) citou o estudo do percentual de oxalato e o teor de taninos contidos em *X. aethiopica*, assim como seus efeitos antinutricionais na utilização das sementes como condimentos e suplementos alimentares pela população rural da Nigéria.

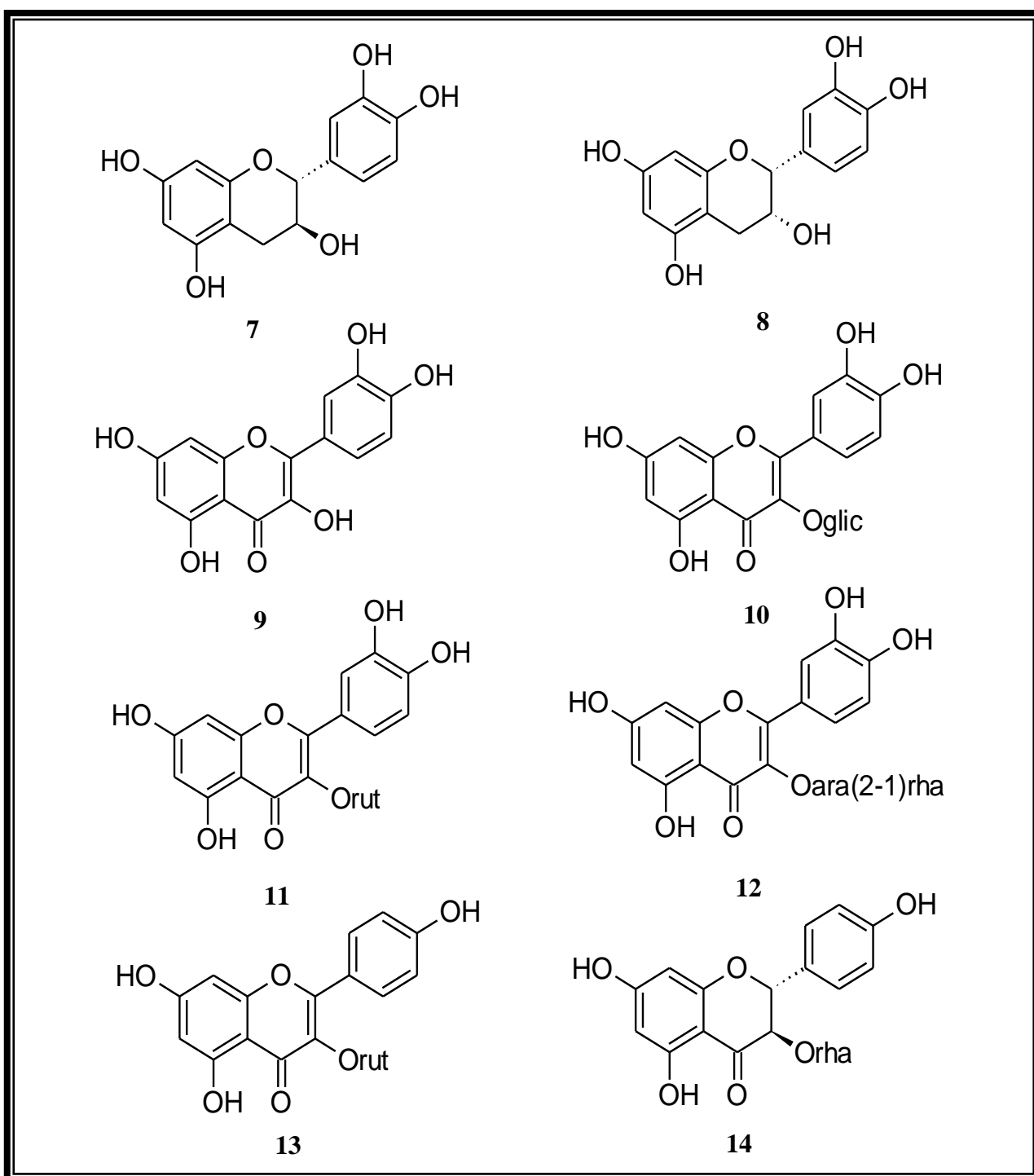
Anam (1994) citou o isolamento e identificação de dihidrochalconas obtidas da raiz de *X. africana*, sendo que a dihidrochalcona (2) é mostrada abaixo:



De *X. aromatica* coletada na região amazônica, foram isoladas oito acetogeninas que apresentaram atividade citotóxica: venezianina (3), xylopianina (4), xylopiacina (5), xylomaticina (6), annomontacina, gigantetronenina, gigantetrocina A e annonacina (COLMAN-SAIZARBITORIA et al., 1995).



Flavonóides em espécies de *Xylopi*a também foram encontrados na literatura, sendo relacionados ao estudo das folhas de *X. aromatica* coletada em São Paulo. Oito flavonóides foram isolados e identificados: (+)-catequina (**7**), (-)-epicatequina (**8**), quercetina (**9**), 3-O- $\beta$ -D-glicopiranosil-quercetina (**10**), rutina (**11**), 3-O- $\alpha$ -L-(2-O- $\alpha$ -L-ramnopiranosil)-arabinofuranosil-quercetina (**12**) (MARTINS, 1991, 1993, 1996), 3-O-rutinosil-canferol (**13**) (MARTINS, 1991, 1993, 1996) e 3-O- $\alpha$ -L-ramnosil-diidrocanferol (engelitina) (**14**) (MARTINS, 1996).

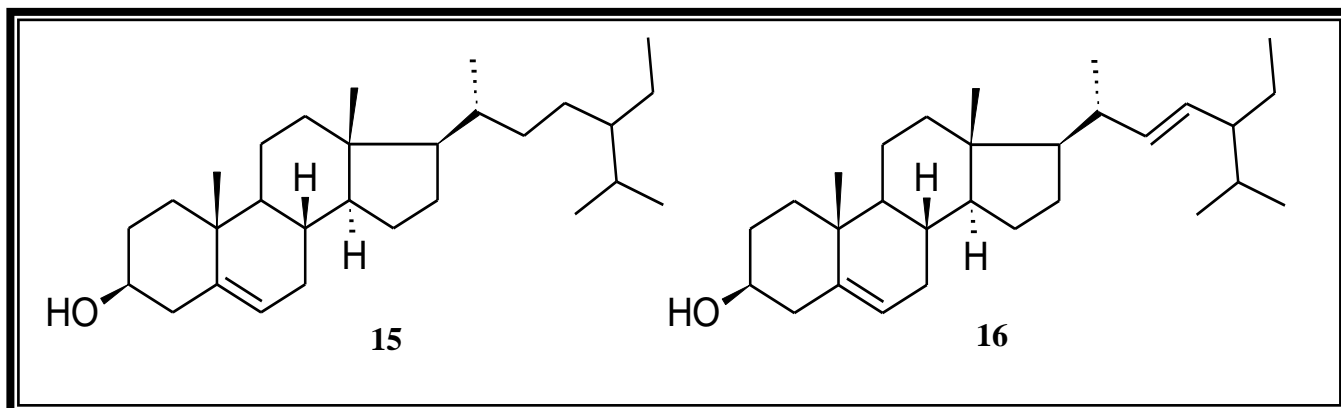


**Tabela 1.1**  
**Ocorrência de Variadas Classes de Compostos em *Xylopia* em Número de Citações Bibliográficas**

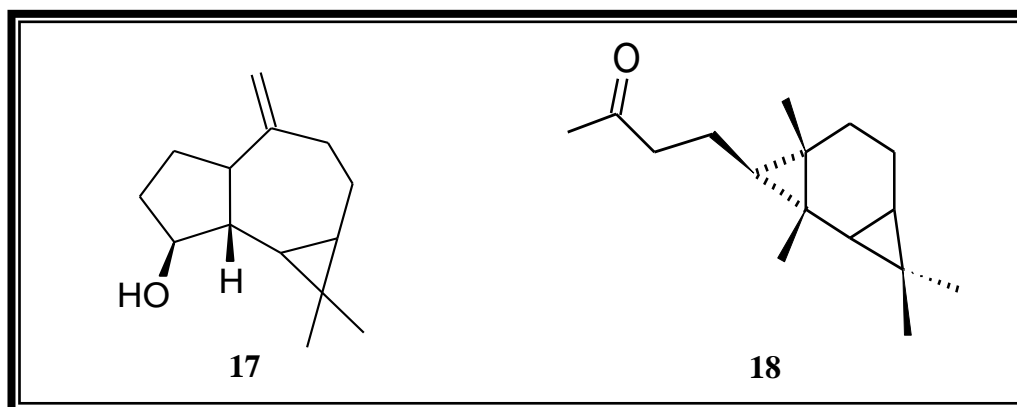
<b>ESPÉCIE</b>	<b>AL</b>	<b>DI</b>	<b>AA</b>	<b>TA</b>	<b>CA</b>	<b>AG</b>	<b>CH</b>	<b>ES</b>	<b>AC</b>	<b>FL</b>	<b>LI</b>	<b>TOTAL</b>
<i>X. acutiflora</i>	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>3</b>
<i>X. aethiopica</i>	1	9	-	1	-	1	-	-	-	-	1	<b>13</b>
<i>X. africana</i>	-	-	-	-	-	-	2	-	-	3	-	<b>5</b>
<i>X. amazonica</i>	1	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>4</b>
<i>X. aromatica</i>	4	4	-	-	-	-	-	3	2	3	-	<b>16</b>
<i>X. benthamii</i>	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	<b>1</b>
<i>X. brasiliensis</i>	2	4	-	-	-	1	-	-	-	-	-	<b>7</b>
<i>X. bruxifolia</i>	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	<b>2</b>
<i>X. championii</i>	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>1</b>
<i>X. danguyella</i>	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>2</b>
<i>X. discreta</i>	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>1</b>
<i>X. emarginata</i>	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>1</b>
<i>X. frutescens</i>	2	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>4</b>
<i>X. grandiflora</i>	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	<b>1</b>
<i>X. lemurica</i>	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>1</b>
<i>X. longifolia</i>	-	-	1	1	1	1	-	-	-	-	-	<b>4</b>
<i>X. pancheri</i>	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>1</b>
<i>X. papuana</i>	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>1</b>
<i>X. policarpa</i>	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>1</b>
<i>X. quintasii</i>	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>1</b>
<i>X. sericea</i>	-	4	-	-	-	1	-	-	-	-	-	<b>5</b>
<i>X. sp.</i>	1	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-	<b>3</b>
<i>X. vieillardii</i>	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>1</b>
<i>X. vielana</i>	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>1</b>

AA = aminoácidos; AC = acetogeninas; AG = ácidos graxos; AL = alcalóides; CH = chalconas; CA = carboidratos; DI = diterpenos; ES = esteróides; FL = flavonóides; LI = lignanas; TA = taninos.

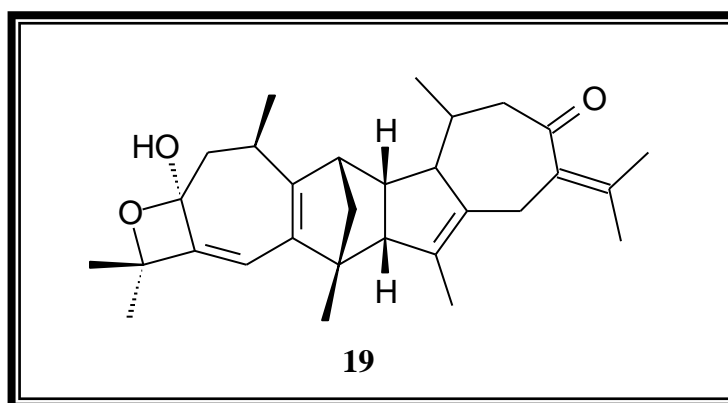
Os esteróides sitosterol (**15**) (MARTINS, 1995, 1996; MORAES, 1988) e estigmasterol (**16**) (MARTINS, 1996) foram encontrados em *Xylopiya aromatica*.



A investigação fitoquímica de espécies do gênero *Xylopiya*, mostrou que o estudo dos frutos de *X. aromatica* brasileira levou ao isolamento e identificação dos sesquiterpenos espatulenol (**17**) (MORAES, 1987; MORAIS et al. 1988; MARTINS, 1996) e o sesquiterpeno (**18**) (MARTINS, 1996). Espatulenol (**17**) foi identificado nos frutos de *X. brasiliensis* (VILEGAS et al., 1989).



Martins (1998) citou o isolamento de um dímero sesquiterpênico (**19**) denominado [11 $\alpha$ , 12 $\beta$ , 13 $\alpha$ , 21 $\beta$ ]-7-hidróxi-16-oxo-17-isopropilideno-1 $\alpha$ ,5,5,9 $\beta$ ,14 $\alpha$ ,20-hexametil-6-oxaheptaciclo [10.9.1.0<sup>2,10</sup>.0<sup>4,7</sup>.0<sup>12,21</sup>0<sup>13,19</sup>] docosa-2(10),3,19-trieno a partir de *X. aromatica*.



Os principais compostos isolados e identificados nas espécies de *Xylopi* são diterpenos e alcalóides. 58 diterpenos obtidos de *Xylopi* foram encontrados na literatura após levantamento bibliográfico no *Chemical abstracts*, resumos da ABQ, SBQ e SPBC. Dos diterpenos identificados, foi possível confeccionar as Tabelas 1.2 a 1.7 (pág. 15 a 24) e os Quadros 1.1 a 1.5 (pág. 16 a 25), agrupando os referidos diterpenos de acordo com o esqueleto principal, tais como: atisano (16), caurano (25), beiereno (2), labdano (7), traquilobano (10) e colavano (1). Também foram relacionados 15 dímeros diterpênicos originados provavelmente de reações Diels-Alder entre diterpenos (Tabela 1.8, Quadro 1.6, pág. 26 e 27, respectivamente).

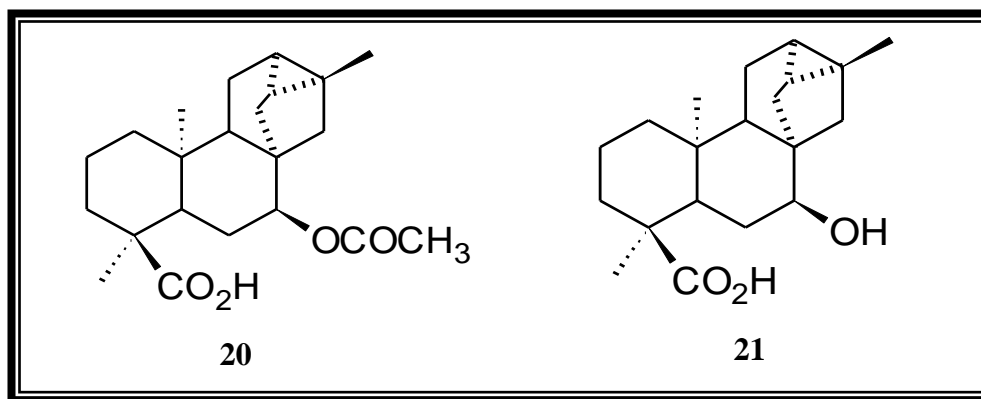
Dos diterpenos encontrados, a maioria foi isolada de espécies de *Xylopi* brasileiras (Tabela 1.9, pág. 29). Dos diterpenos atisanos observados, somente o ácido atisan-13,15-dien-19-óico (**36**) foi obtido de espécie africana (FAULKNER et al., 1985), todos os outros se referem a espécies encontradas no Brasil. Moraes (1988) e Vestri (1987), estudaram frutos de *X. aromatica* originária de São Paulo e obtiveram alcoóis, a maioria *nor*-atisanos formados provavelmente pela degradação de aldeídos C-18 e C-19.

Dos diterpenos cauranos obtidos de *Xylopi* prevalecem os ácidos C-19, alguns oxidados em C-7, precursores imediatos dos gibanos, seguindo a rota biossintética dos cauranos.

Todos os diterpenos de esqueleto labdano foram obtidos de espécimes brasileiras de *Xylopi aromatica* (MARTINS, 1996; MORAES et al., 1988; VESTRI et al., 1987) (Tabela 1.5, pág. 22). Dos diterpenos labdanos obtidos, predominaram os ácidos C-18.

O primeiro relato de um diterpeno traquilobano em Annonaceae foi feito por Hasan (1982) a partir da casca do caule de *X. quintasii* coletada em Camarões – África. Outros traquilobanos foram isolados, mas houve o predomínio de ácidos traquilobanóicos C-19 obtidos de espécimes africanas.

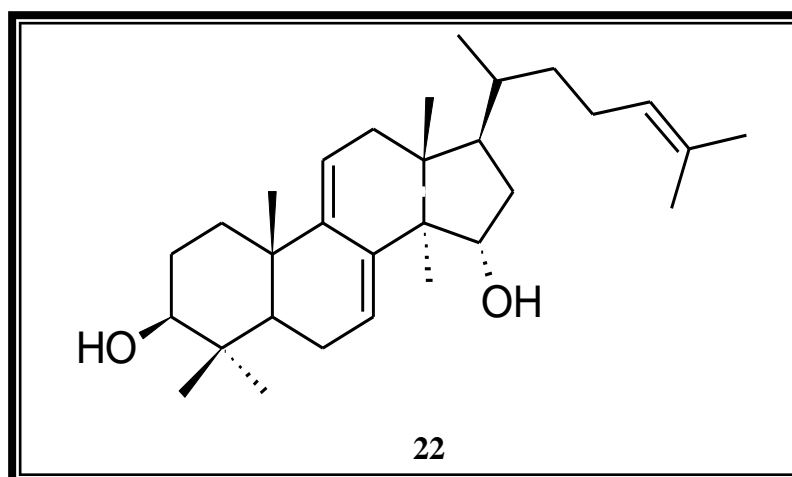
A partir do caule de *X. langsdorffiana*, coletadas no estado da Paraíba, foram obtidas duas novas substâncias de esqueleto traquilobânico, ácido *ent*-7 $\alpha$ -acetoxitraquiloban-18-óico (**20**) e ácido *ent*-7 $\alpha$ -hidroxitraquiloban-18-óico (**21**) (TAVARES et al., 2006).



Dímeros diterpênicos são raros na natureza. O dímero diterpênico ácido acutiflórico (**71**), foi isolado pela primeira vez de *X. acutiflora* e o único obtido de espécie de origem africana (Camarões). É resultante possivelmente de uma condensação de Diels-Alder de um monômero caurano e outro labdano (Tabela 1.8, Quadro 1.6). Outros dímeros foram obtidos de espécies de *Xylopi*a, sendo que Vilegas e colaboradores (1991) tentaram ciclar as duas unidades em várias condições químicas sem sucesso, indicando que os dímeros isolados não são artefatos, mas de origem natural (TAKAHASHI et al., 1995).

Das espécies de *Xylopi*a, a que apresenta maior número de citações bibliográficas, é a *X. aethiopica* (Tabela 1.9, pág. 29).

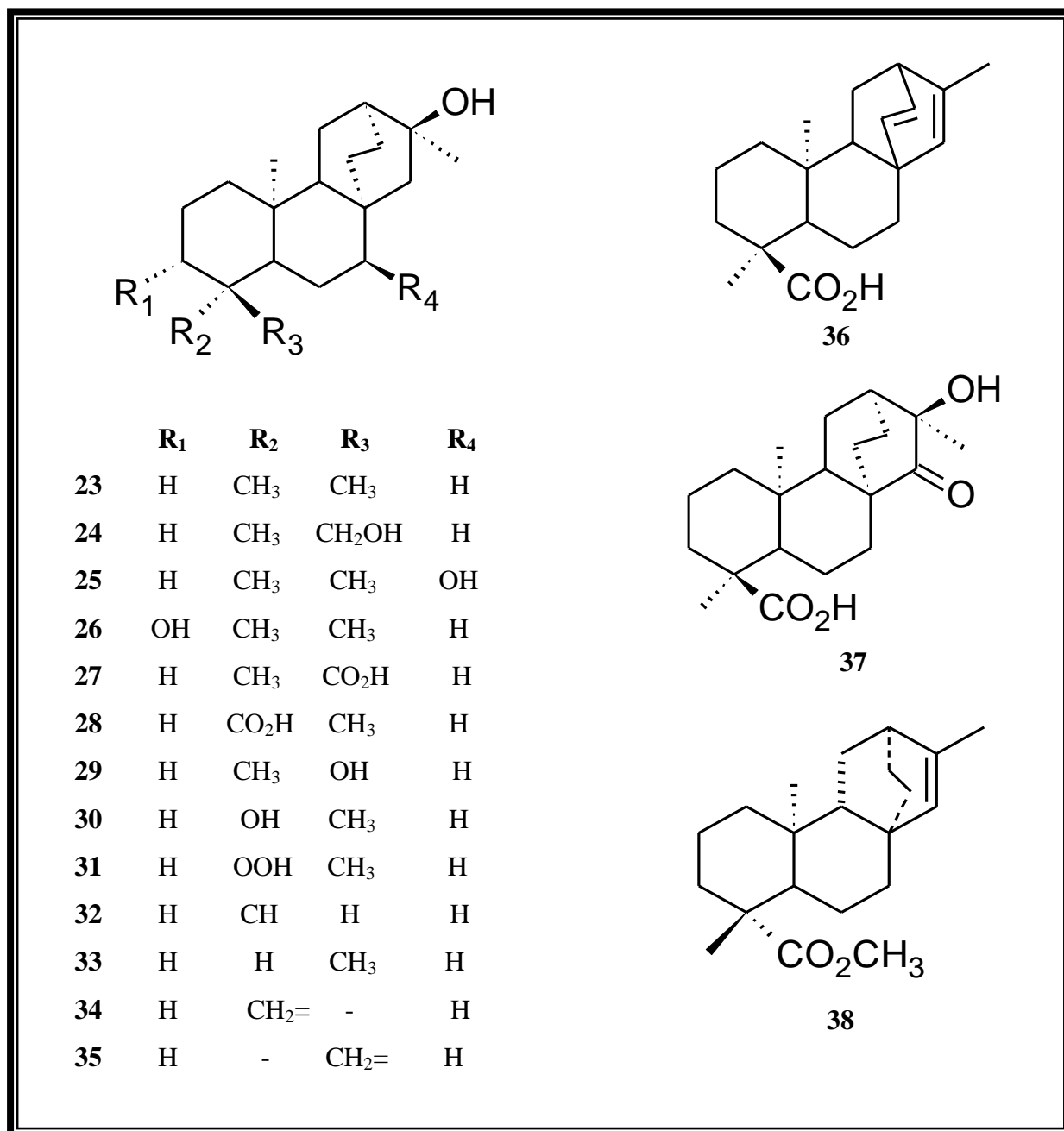
O triterpeno policarpol (**22**) foi isolado de *X. longifolia* (TOUCHÉ et al., 1981), mostrando estar presente também em várias espécies da família Annonaceae.



**Tabela 1.2**  
**Diterpenos Atisanos de *Xylopia***

<b>Diterpenos Atisanos</b>	<b>Espécie</b>	<b>Referências</b>
<i>ent</i> -atisan-16 $\alpha$ -ol ( <b>23</b> )	<i>X. aromatica</i>	Moraes et al., 1988
	<i>X. aromatica</i>	Vestri et al., 1988
<i>ent</i> -atisan-16 $\alpha$ ,18-diol ( <b>24</b> )	<i>X. aromatica</i>	Moraes et al., 1988
	<i>X. aromatica</i>	Vestri et al., 1988
<i>ent</i> -atisan-7 $\alpha$ ,16 $\alpha$ -diol ( <b>25</b> )	<i>X. langsdorffiana</i>	Tavares et al., 2007
<i>ent</i> -atisan-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ -diol ( <b>26</b> )	<i>X. aromatica</i>	Vestri et al., 1988
ácido <i>ent</i> -16 $\alpha$ -hidroxi-atisan-18-óico ( <b>27</b> )	<i>X. aromatica</i>	Vestri et al., 1988
	<i>X. aromatica</i>	Moraes et al., 1988*
ácido <i>ent</i> -16 $\alpha$ -hidróxi-atisan-19-óico ( <b>28</b> )	<i>X. langsdorffiana</i>	Da Silva et al., 2009
<i>ent</i> -18- <i>nor</i> -atisan-4 $\alpha$ -16 $\alpha$ -diol ( <b>29</b> )	<i>X. aromatica</i>	Vestri et al., 1992
<i>ent</i> -19- <i>nor</i> -atisan-4 $\beta$ -16 $\alpha$ -diol ( <b>30</b> )	<i>X. aromatica</i>	Vestri et al., 1992
	<i>X. aromatica</i>	Moraes et al., 1988
	<i>X. aromatica</i>	Vestri et al., 1988
	<i>X. aromatica</i>	Moraes et al., 1988
<i>ent</i> -19- <i>nor</i> -atisan-4 $\beta$ -hidroperóxido-16 $\alpha$ -ol ( <b>31</b> )	<i>X. aromatica</i>	Vestri et al., 1988
	<i>X. aromatica</i>	Moraes et al., 1988
<i>ent</i> -18- <i>nor</i> -atisan-16 $\alpha$ -ol ( <b>32</b> )	<i>X. aromatica</i>	Vestri et al., 1992
<i>ent</i> -19- <i>nor</i> -atisan-16 $\alpha$ -ol ( <b>33</b> )	<i>X. aromatica</i>	Vestri et al., 1992
<i>ent</i> -18- <i>nor</i> -atisan-4(19)-en-16 $\alpha$ -ol ( <b>34</b> )	<i>X. aromatica</i>	Vestri et al., 1988
	<i>X. aromatica</i>	Vestri et al., 1992
<i>ent</i> -19- <i>nor</i> -atisan-4(18)-en-16 $\alpha$ -ol ( <b>35</b> )	<i>X. aromatica</i>	Moraes et al., 1988
	<i>X. aromatica</i>	Vestri et al., 1988
ácido atisan-13,15-dien-19-óico ( <b>36</b> )	<i>X. aethiopica</i>	Faulkner, 1985
ácido 15-oxo-atisan-16 $\alpha$ -ol-18-óico ( <b>37</b> )	<i>X. brasiliensis</i>	Hocquemiller et al., 1981
<i>ent</i> -atis-15-en-19-oato de metila ( <b>38</b> )	<i>X. sericea</i>	Takahashi, 2001

\*Obtido com éster metílico



**Quadro 1.1 - Estruturas dos Diterpenos Atisanos de *Xylopi***



**Tabela 1.3**  
**Diterpenos Cauranos de Espécies do Gênero *Xylopia***

<b>Diterpenos Cauranos</b>	<b>Espécie</b>	<b>Referências</b>
ácido <i>ent</i> -16 $\alpha$ ,17-dihidróxi-cauran-19-óico (39)	<i>X. frutescens</i>	Takahashi et al., 1995
	<i>X. sericea</i>	Matos, 1984
ácido 16 $\alpha$ -hidróxi-cauran-19-óico (40)	<i>X. acutiflora</i>	Hasan et al., 1982
	<i>X. sericea</i>	Matos, 1984*
	<i>X. frutescens</i>	De Oliveira et al., 1990
	<i>X. sericea</i>	Câmara, 1994
	<i>X. frutescens</i>	Takahashi, 1995
ácido <i>ent</i> -16 $\beta$ -hidróxicauran-19-óico (41)	<i>X. sericea</i>	Takahashi et al., 2001
ácido <i>ent</i> -16 $\alpha$ -metóxi-cauran-19-óico (42)	<i>X. sericea</i>	Câmara, 1994
cauran-16 $\alpha$ ,19-diol (43)	<i>X. aethiopica</i>	Ekong et al., 1969
	<i>X. aethiopica</i>	Hasan et al., 1982
	<i>X. aethiopica</i>	Lajide et al., 1995
cauran-16 $\alpha$ -ol (44)	<i>X. aethiopica</i>	Ekong et al., 1969
	<i>X. acutiflora</i>	Hasan et al., 1982
	<i>X. aethiopica</i>	Hasan et al., 1982
	<i>X. amazonica</i>	Felício et al., 1986
	<i>X. aromatica</i>	Moraes, 1988
	<i>X. frutescens</i>	De Oliveira, 1990
	<i>X. aromatica</i>	Vestri et al., 1988
	<i>X. sericea</i>	Câmara, 1994
	<i>X. aethiopica</i>	Lajide et al., 1995
	<i>X. frutescens</i>	Takahashi et al., 1995
	<i>X. amazonica</i>	Martins et al., 1995
<i>ent</i> -cauran-16 $\beta$ -ol (45)	<i>X. sericea</i>	Takahashi et al., 2001
	<i>X. amazonica</i>	Felício et al., 1986
ácido caur-16-en-18-óico (46)	<i>X. brasiliensis</i>	Vilegas et al., 1989
	<i>X. brasiliensis</i>	De Oliveira et al., 1990
	<i>X. amazonica</i>	Martins et al., 1995
	<i>X. amazonica</i>	Felício et al., 1986*
	<i>X. amazonica</i>	Felício et al., 1986*

\*Obtido como éster metílico

**Tabela 1.3 (continuação)**  
**Diterpenos Cauranos de Espécies do Gênero *Xylopi***

Diterpenos Cauranos	Espécie	Referências
ácido <i>ent</i> -(-)-caur-16-en-19-óico (ácido caurenóico) (47)	<i>X. aethiopica</i>	Ekong et al., 1969
	<i>X. sericea</i>	Matos et al., 1984
	<i>X. amazonica</i>	Felício et al., 1986*
	<i>X. brasiliensis</i>	Vilegas et al., 1989b*
	<i>X. aethiopica</i>	Lajide et al., 1995
	<i>X. aethiopica</i>	Hasan et al., 1982
	<i>X. sericea</i>	Câmara, 1994
	<i>X. frutescens</i>	Takahashi et al., 1995
	<i>X. amazonica</i>	Martins et al., 1995
	<i>X. aromatica</i>	Martins, 1996
	<i>X. sericea</i>	Takahashi et al., 2001
	<i>X. cayennensis</i>	Andrade et al., 2004
ácido <i>ent</i> -7 $\beta$ -acetóxi-caur-16-en-19-óico (48)	<i>X. acutiflora</i>	Odebiyi, 1978
	<i>X. acutiflora</i>	Hasan et al., 1982
	<i>X. aethiopica</i>	Lajide et al., 1995
	<i>X. cayennensis</i>	Andrade et al., 2004
ácido <i>ent</i> -15 $\beta$ -acetóxi-caur-16-en-19-óico (ácido xilópico) (49)	<i>X. aethiopica</i>	Ekong et al., 1968
	<i>X. aethiopica</i>	Yiadam et al., 1977
	<i>X. aethiopica</i>	Hasan et al., 1982
	<i>X. frutescens</i>	De Oliveira et al., 1990
	<i>X. sericea</i>	Matos, 1984
	<i>X. sericea</i>	Câmara, 1994
	<i>X. aethiopica</i>	Lajide et al., 1995
ácido <i>ent</i> -15 $\alpha$ -acetóxicaur-16-en-19-óico (50)	<i>X. sericea</i>	Takahashi et al., 2001
ácido <i>ent</i> -7 $\beta$ -hidróxi-caur-16-en-19-óico (51)	<i>X. aethiopica</i>	Hasan et al., 1982
ácido <i>ent</i> -15 $\beta$ -hidróxi-caur-16-en-19-óico (52)	<i>X. aethiopica</i>	Ekong et al., 1969
	<i>X. sericea</i>	Matos et al., 1984
	<i>X. aromatica</i>	Martins, 1996
	<i>X. aethiopica</i>	Harrigan et al., 1994

\*Obtido como éster metílico

**Tabela 1.3 (continuação)**  
**Diterpenos Cauranos de Espécies do Gênero *Xylopi***

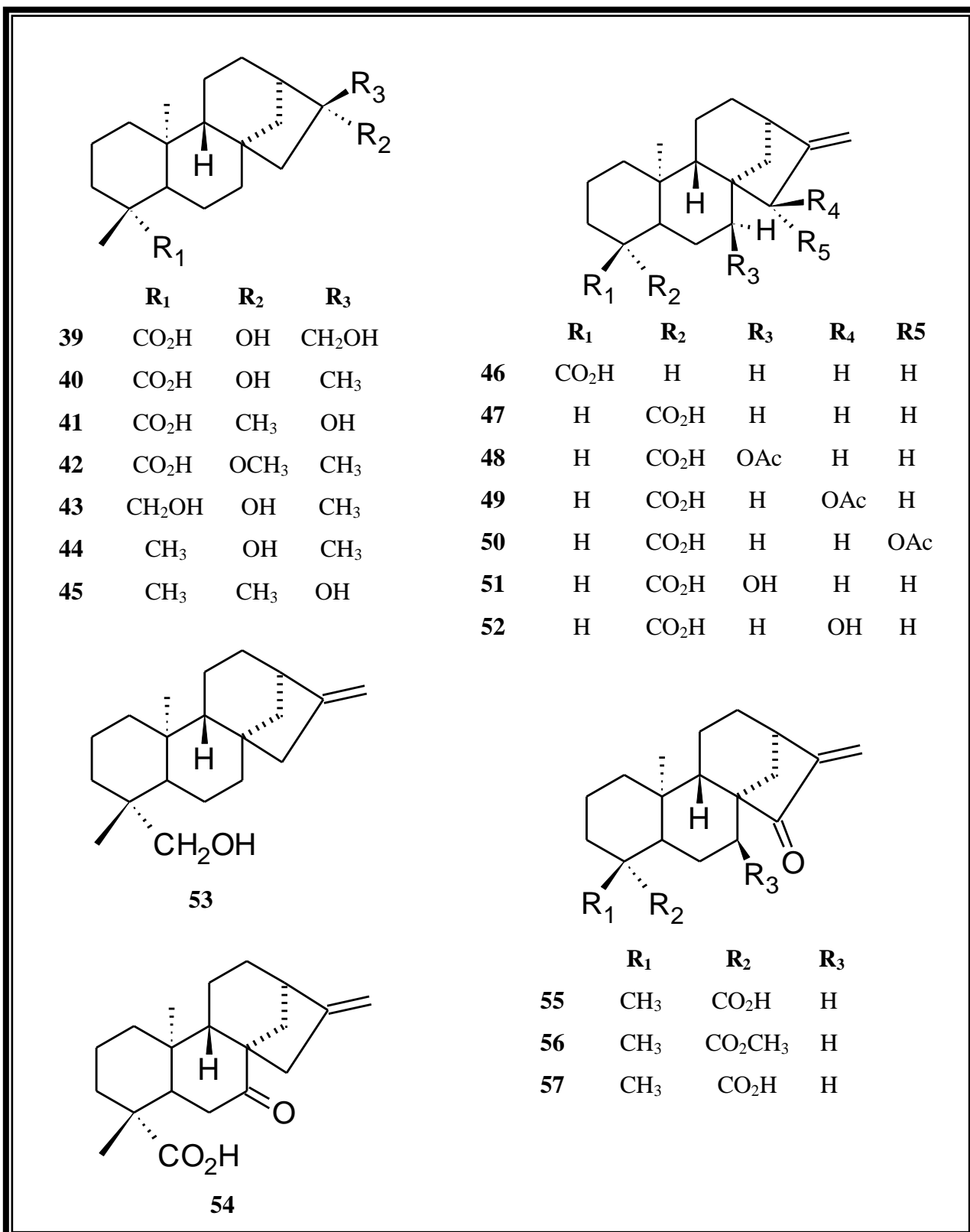
Diterpenos Cauranos	Espécie	Referências
<i>ent</i> -caur-16-en-19-ol (53)	<i>X. frutescens</i>	Takahashi et al., 1995
	<i>X. cayennensis</i>	Andrade et al., 2004
ácido 7-oxo(-)-caur-16-en-19-óico (54)	<i>X. aethiopica</i>	Hasan et al., 1982
ácido 15-oxo(-)-caur-16-en-19-óico (55)	<i>X. acutiflora</i>	Hasan et al., 1982
	<i>X. aethiopica</i>	Ekong et al., 1969
	<i>X. aethiopica</i>	Hasan et al., 1982
	<i>X. brasiliensis</i>	Vilegas et al., 1989
	<i>X. aethiopica</i>	Harrigan et al., 1994
	<i>X. aethiopica</i>	Lajide et al., 1995
ácido 15-oxo-caur-16-en-19-óico metil éster (56)	<i>X. amazonica</i>	Felício et al., 1986*
ácido xilopínico (57)	<i>X. sp</i>	Fuller et al., 1996
3 $\alpha$ -acetóxi(-)-caur-16-eno (58)	<i>X. aromatica</i>	Moraes, 1988**
19-acetóxi-caur-16-eno (59)	<i>X. amazonica</i>	Felício et al., 1986**
	<i>X. brasiliensis</i>	Vilegas et al., 1989
	<i>X. brasiliensis</i>	De Oliveira et al., 1990
ácido 7 $\alpha$ -acetóxi-caur-16-en-19-óico (60)	<i>X. aethiopica</i>	Rabunmi, 1994
ácido 16,17-metileno-cauran-19-óico metil éster (61)	<i>X. amazonica</i>	Felício et al., 1986
	<i>X. brasiliensis</i>	Vilegas et al., 1989
	<i>X. brasiliensis</i>	De Oliveira et al., 1990
ácido <i>ent</i> -caur-15-en-19-óico (62)	<i>X. sericea</i>	Matos, 1984
	<i>X. sericea</i>	Câmara, 1994
ácido caur-15-en-17-al-19-óico (63)	<i>X. aethiopica</i>	Harrigan et al., 1994

\*Obtido como éster metílico

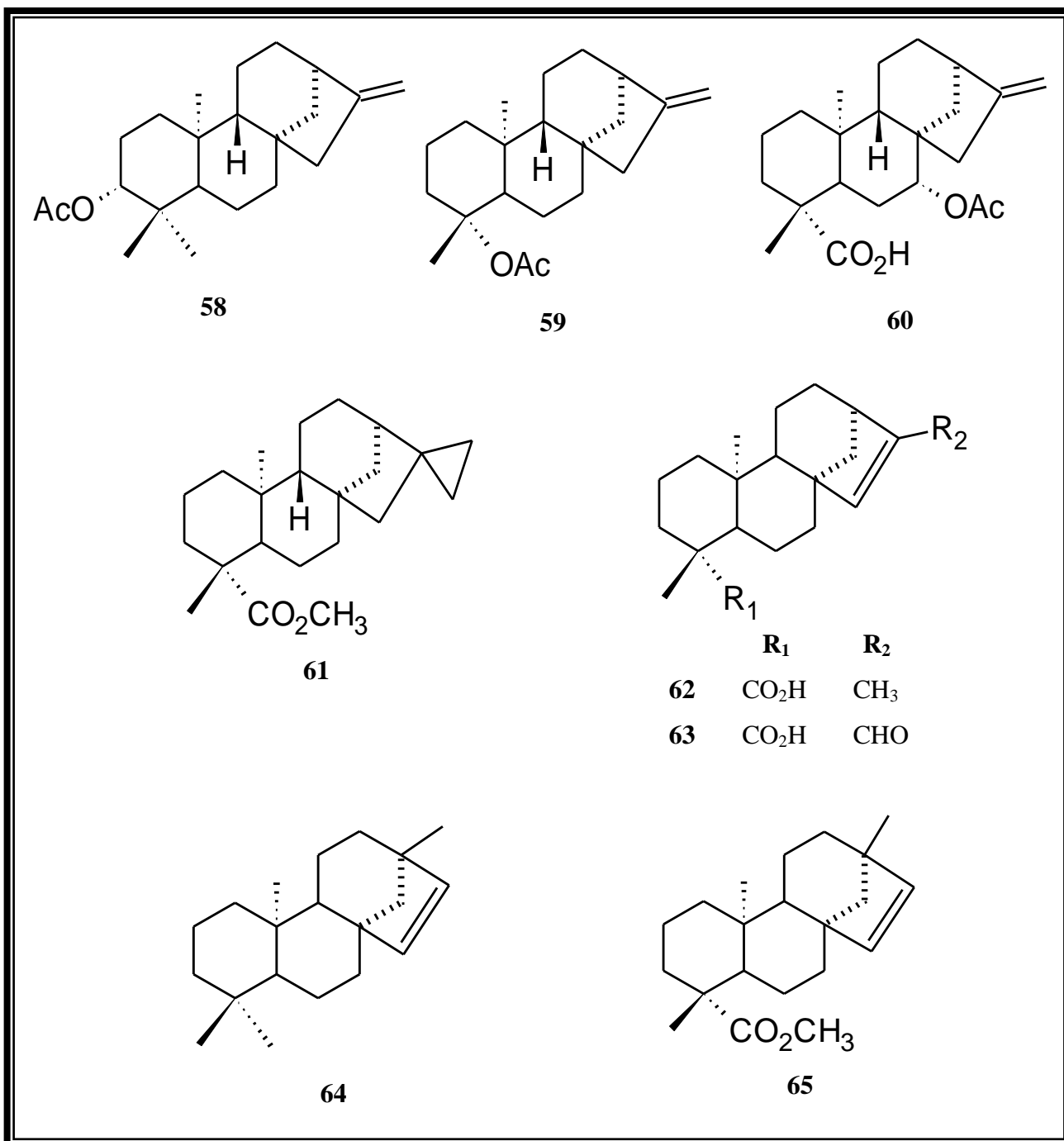
\*\*Obtido como derivado acetilado

**Tabela 1.4**  
**Diterpenos Beierenos de Espécies do Gênero *Xylopi***

Diterpenos Beierenos	Espécie	Referências
beiereno (64)	<i>X. amazonica</i>	Martins et al., 1995
<i>ent</i> -beier-15-en-19-oato de metila (65)	<i>X. sericea</i>	Takahashi et al., 2001



Quadro 1.2 - Estruturas dos Diterpenos Cauranos de *Xylopiya*

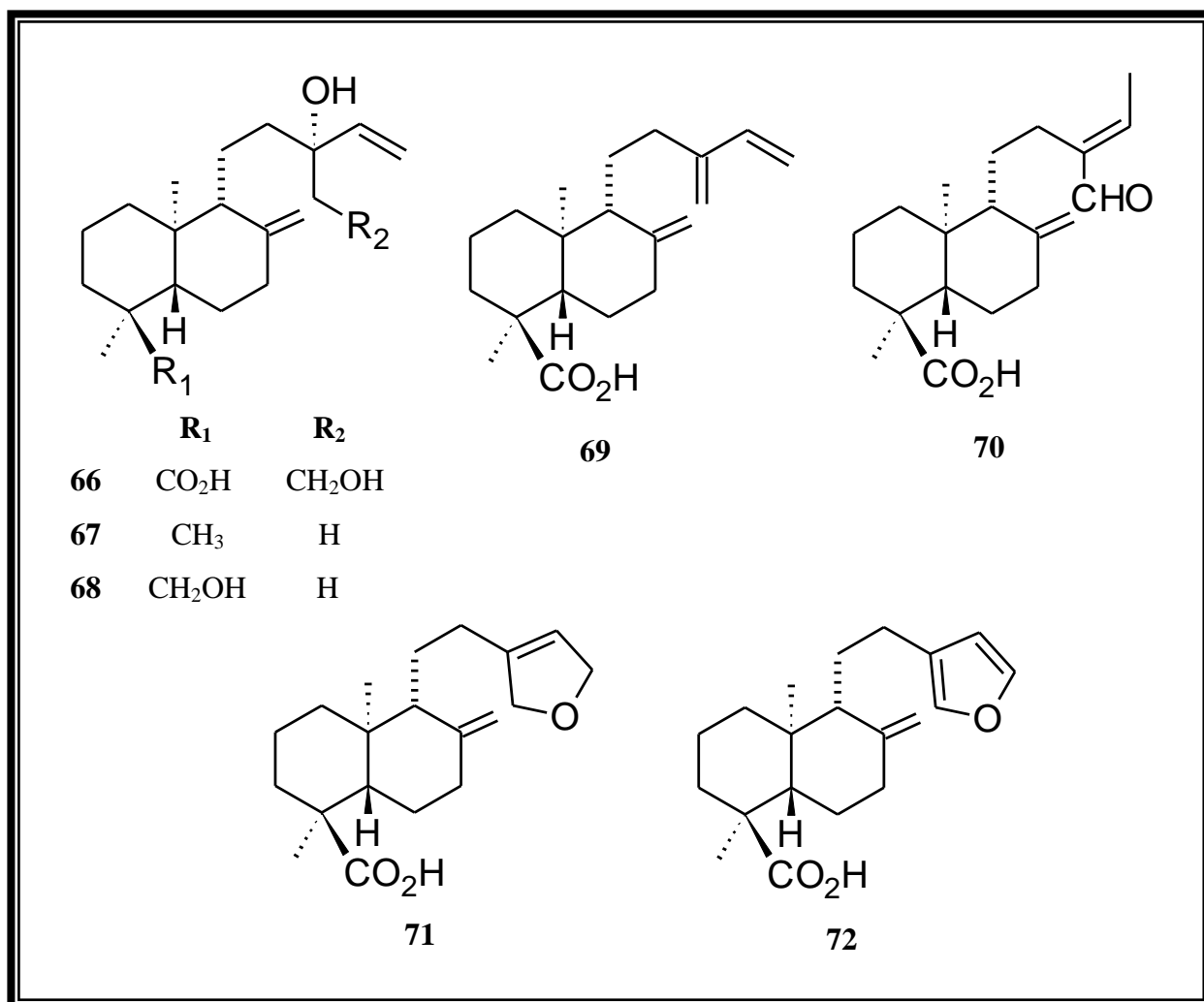


Quadro 1.3 - Estruturas dos Diterpenos Cauranos e Beierenos de *Xylopi*

**Tabela 1.5**  
**Diterpenos Labdânicos de Espécies do Gênero *Xylopi***

<b>Diterpenos Labdânicos</b>	<b>Espécie</b>	<b>Referências</b>
ácido <i>ent</i> -lab-8(17),14-dien-13,16-diol-18-óico ( <b>66</b> )	<i>X. aromatica</i>	Martins, 1996
	<i>X. aromatica</i>	Moraes et al., 1988*
	<i>X. aromatica</i>	Vestri et al., 1988*
<i>ent</i> -lab-8(17),14-dien-13-ol ( <b>67</b> )	<i>X. aromatica</i>	Martins, 1996
<i>ent</i> -lab-8(17),14-dien-13,18-diol ( <b>68</b> )	<i>X. aromatica</i>	Martins, 1996
ácido <i>ent</i> -lab-8(17),13,14-trien-18-óico ( <b>69</b> )	<i>X. aromatica</i>	Vestri et al., 1988
	<i>X. aromatica</i>	Martins, 1996
	<i>X. aromatica</i>	Moraes et al., 1988
ácido <i>ent</i> -lab-8(17),13-e-dien-16-al-18-óico ( <b>70</b> )	<i>X. aromatica</i>	Martins, 1996
ácido <i>ent</i> -lab-8(17),13-dien-15,16-epóxi-18-óico ( <b>71</b> )	<i>X. aromatica</i>	Martins, 1996
ácido poliáltico ( <b>72</b> )	<i>X. aromatica</i>	Moraes et al., 1988
	<i>X. aromatica</i>	Vestri et al., 1988

**\*Obtido como derivado metilado**



**Quadro 1.4 - Estruturas dos Diterpenos Labdânicos de *Xylopi***

**Tabela 1.6**  
**Diterpenos Traquilobânicos de Espécies do Gênero *Xylopi***

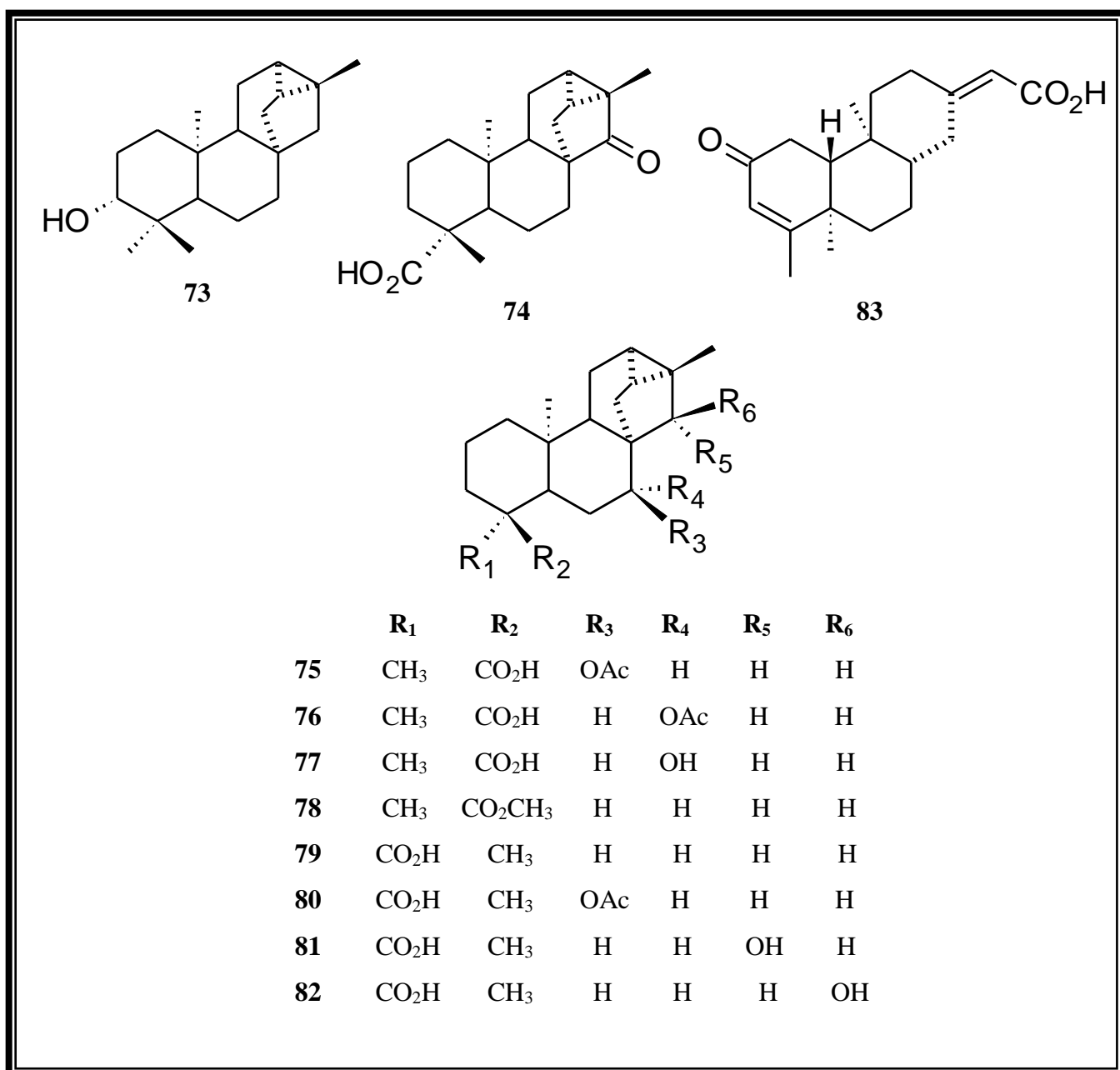
Diterpenos Traquilobânicos	Espécie	Referências
<i>ent</i> -3 $\alpha$ -hidróxi- traquilobano (73)	<i>X. aromatica</i>	Vestri et al., 1988
	<i>X. aromatica</i>	Moraes et al., 1988*
ácido <i>ent</i> -15-oxo-traquiloban-19-óico (74)	<i>X. aethiopica</i>	Harrigan et al., 1994
ácido <i>ent</i> -7 $\beta$ -acetóxi-traquiloban-18-óico (75)	<i>X. quintasii</i>	Hasan et al., 1982
ácido <i>ent</i> -7 $\alpha$ -acetóxi-traquiloban-18-óico (76)	<i>X. langsdorffiana</i>	Tavares et al., 2006
ácido <i>ent</i> -7 $\alpha$ -hidróxi-traquiloban-18-óico (77)	<i>X. langsdorffiana</i>	Tavares et al., 2006
<i>ent</i> -traquiloban-18-oato de metila (78)	<i>X. sericea</i>	Takahashi et al., 2001
ácido <i>ent</i> -traquiloban-19-óico (79)	<i>X. aethiopica</i>	Faulkner et al., 1985
	<i>X. sericea</i>	Câmara, 1994
ácido <i>ent</i> -7 $\beta$ -acetóxi-traquiloban-19-óico (80)	<i>X. aethiopica</i>	Faulkner et al., 1985
ácido <i>ent</i> -15 $\alpha$ -hidróxi-traquiloban-19-óico (81)	<i>X. aethiopica</i>	Faulkner et al., 1985
	<i>X. sericea</i>	Takahashi et al., 2001
ácido <i>ent</i> -15 $\beta$ -hidróxi-traquiloban-19-óico (82)	<i>X. aethiopica</i>	Harrigan et al., 1994

\*Obtido como derivado metilado

**Tabela 1.7**  
**Diterpeno Colavânico de Espécies do Gênero *Xylopi***

Diterpeno Colavânico	Espécie	Referências
ácido 2-oxocolavênico (83)	<i>X. aethiopica</i>	Hasan et al., 1982

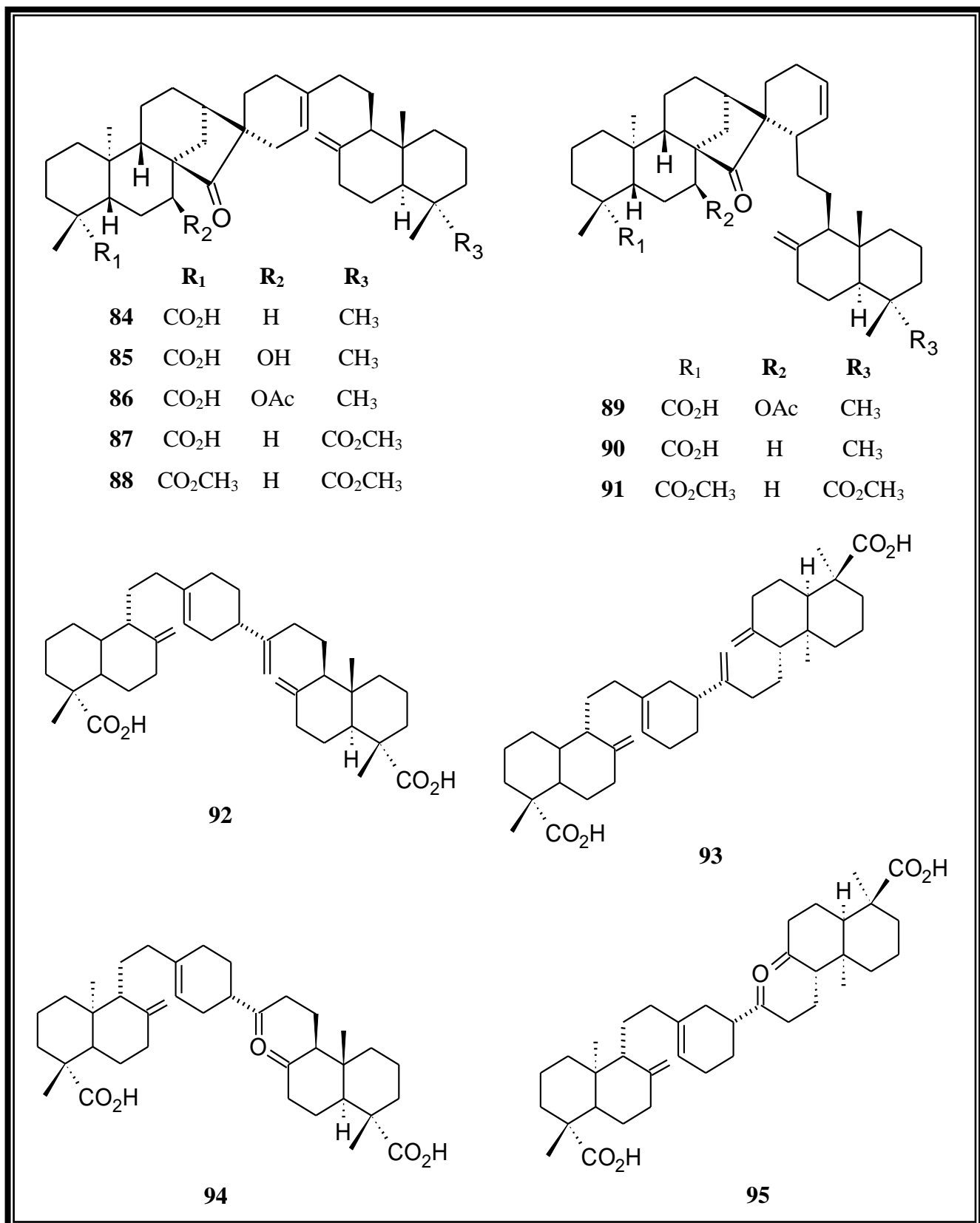




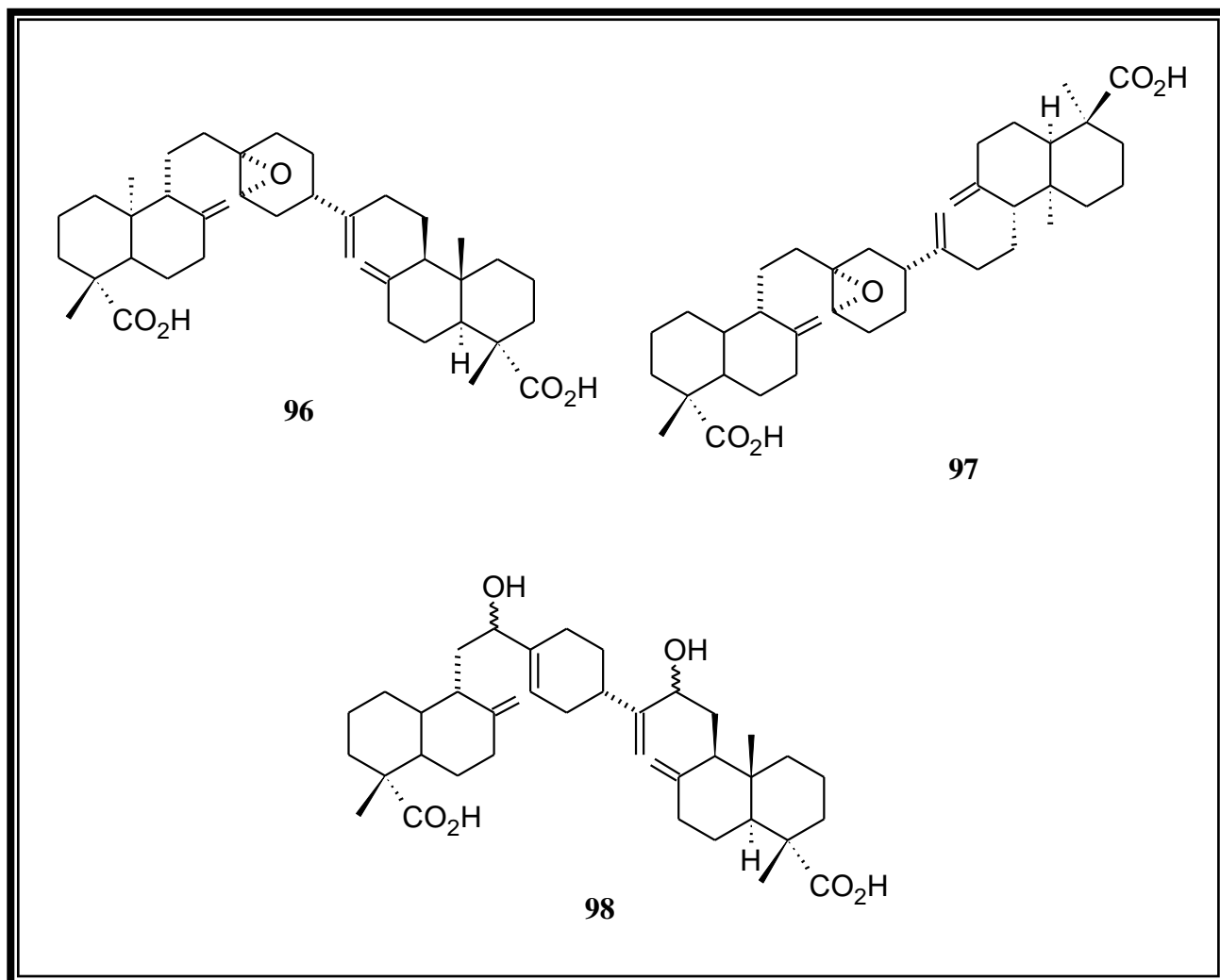
Quadro 1.5 - Estruturas dos Diterpenos Traquilobânicos e Colavânicos de *Xylopi*

**Tabela 1.8**  
**Dímeros Diterpênicos de Espécies do Gênero *Xylopi***

<b>Dímeros Diterpênicos</b>	<b>Espécie</b>	<b>Referências</b>
ácido acutiflórico (84)	<i>X. acutiflora</i>	Hasan et al., 1985
	<i>X. frutescens</i>	Takahashi et al., 1995
ácido frutóico (85)	<i>X. frutescens</i>	Takahashi et al., 1995
(86)	<i>X. amazonica</i>	Vilegas et al., 1991
(87)	<i>X. amazonica</i>	Vilegas et al., 1991
emarginatina A (88)	<i>X. emarginata</i>	Moreira et al., 2006
(89)	<i>X. emarginata</i>	Vilegas et al., 1991
(90)	<i>X. emarginata</i>	Vilegas et al., 1991
emarginatina B (91)	<i>X. emarginata</i>	Moreira et al., 2006
(92)	<i>X. aromatica</i>	Vestri et al., 1988
	<i>X. aromatica</i>	Martins, 1996
(93)	<i>X. aromatica</i>	Vestri et al., 1988
	<i>X. aromatica</i>	Martins, 1996
(94)	<i>X. aromatica</i>	Vestri et al., 1987
	<i>X. aromatica</i>	Vestri et al., 1988
(95)	<i>X. aromatica</i>	Vestri et al., 1987
	<i>X. aromatica</i>	Vestri et al., 1988
(96)	<i>X. aromatica</i>	Martins, 1996
(97)	<i>X. aromatica</i>	Martins, 1996
(98)	<i>X. aromatica</i>	Martins, 1996



Quadro 1.6 - Estruturas dos Dímeros Diterpênicos de *Xylopia*



Quadro 1.6 (continuação) - Estruturas dos Dímeros Diterpênicos de *Xylopiia*

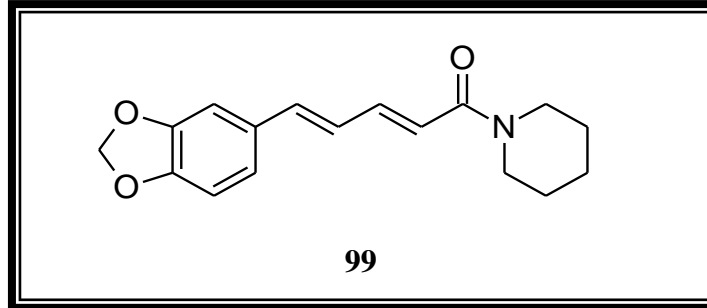
**Tabela 1.9**  
**Número de Diterpenos Encontrados em Espécies de *Xylopia***

<b>Espécie</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>K</b>	<b>L</b>	<b>T</b>	<b>Total por espécie</b>
<i>X. acutiflora</i>	-	-	4	1	-	-	-	<b>5</b>
<i>X. aethiopica</i>	1	-	11	-	1	-	5	<b>18</b>
<i>X. amazonica</i>	-	1	6	2	-	-	-	<b>9</b>
<i>X. aromatica</i>	12	-	4	7	-	7	1	<b>31</b>
<i>X. brasiliensis</i>	1	-	5	-	-	-	-	<b>6</b>
<i>X. emarginata</i>	-	-	-	2	-	-	-	<b>2</b>
<i>X. frutescens</i>	-	-	6	2	-	-	-	<b>8</b>
<i>X. langsdorffiana</i>	2		-	-	-	-	2	<b>4</b>
<i>X. quintasii</i>	-	-	-	-	-	-	1	<b>1</b>
<i>X. sericea</i>	1	1	11	-	-	-	3	<b>16</b>
<i>X. sp.</i>	-	-	1	-	-	-	-	<b>1</b>

A = atisano      B = beiereno      C = Caurano      D = Dímero

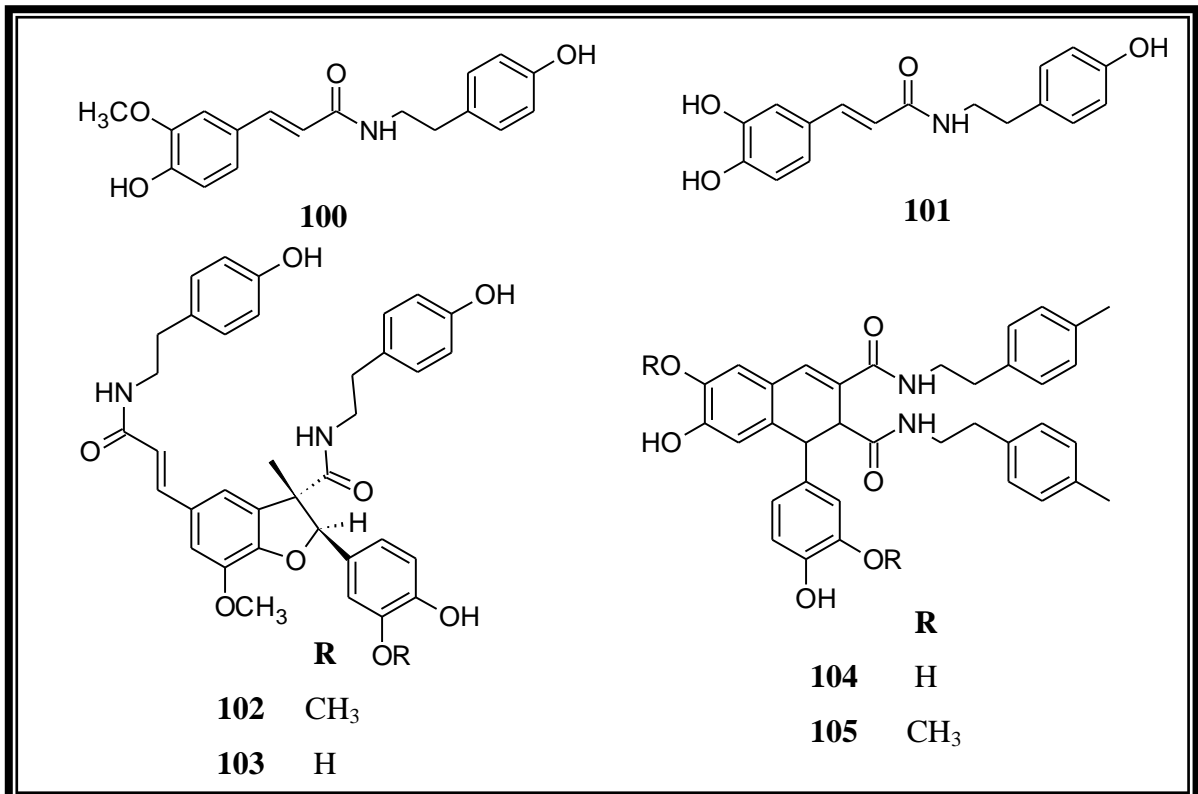
K = colavano      L = labdano      T = traquilobano

Também são encontrados em *Xylopi*a, compostos nitrogenados não alcaloidais, como amidas e lignanamidas. Dos frutos secos de *Xylopi*a *brasiliensis*, foi isolada uma amida piperínica denominada piperina (**99**) (LEBOUEF et al., 1982).



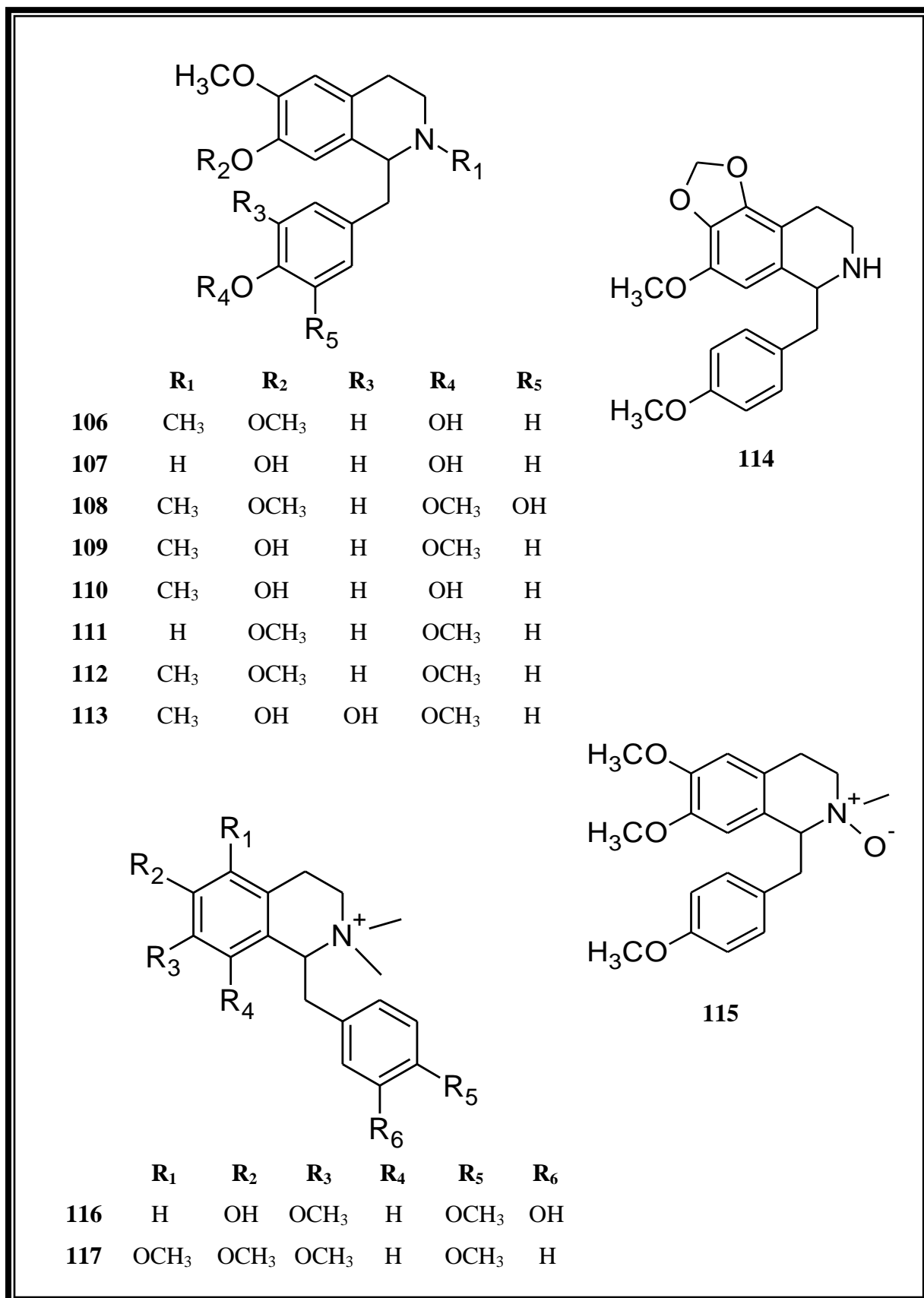
Duas amidas fenólicas denominadas *E*-3-(4-hidróxi-3-metóxi-fenil)-*N*-2-(4-hidróxi-feniletil)-2-propenamida (**100**) e *E*-3-(3,4-dihidróxi-fenil)-*N*-2-(4-hidróxi-feniletil)-2-propenamida (**101**) foram isoladas das sementes de *X. aethiopi*c*a*, assim como as lignanamidas grossamida (**102**), desmetilgrossamida (**103**), (-)-canabisina B (**104**) e (-)-canabisina D (**105**) (LAJIDE et al., 1995).

Várias citações na literatura relatam a presença de alcalóides a partir de *Xylopi*a. Nas Tabelas 1.10 a 1.15 (pág. 31 a 40) estão representados os nomes dos alcalóides e as espécies, cujas estruturas são encontradas nos Quadros 1.7 a 1.11 (pág. 32 a 41).



**Tabela 1.10**  
**Alcalóides Benziltetraisoquinolínicos de Espécies do Gênero *Xylopi***

<b>Alcalóides Benziltetraisoquinolínicos</b>	<b>Espécie</b>	<b>Referências</b>
armepavina (106)	<i>X. pancheri</i>	Nieto, 1976
cocclaurina (107)	<i>X. papuana</i>	Johns, 1968
	<i>X. sp.</i>	Rocha et al., 1981
laudanina (108)	<i>X. pancheri</i>	Nieto, 1976
<i>n</i> -desmetil-coletina (109)	<i>X. pancheri</i>	Nieto, 1976
<i>n</i> -metil-cocclaurina (110)	<i>X. vieillardii</i>	Jossang, 1991
<i>n</i> -nor, <i>o</i> -metil-armepavina (111)	<i>X. pancheri</i>	Nieto, 1976
	<i>X. bruxifolia</i>	Hocquemiller, 1981
<i>o</i> -metil-armepavina (112)	<i>X. pancheri</i>	Nieto, 1976
	<i>X. aromatica</i>	Martins et al., 1991
	<i>X. aromatica</i>	Martins et al., 1995
reticulina (113)	<i>X. pancheri</i>	Nieto, 1976
	<i>X. papuana</i>	Johns, 1968
	<i>X. vieillardii</i>	Jossang, 1991
parvinina (114)	<i>X. parviflora</i>	Nishiyama et al., 2006
<i>n</i> -oxi, <i>o</i> -metil-armepavina (115)	<i>X. pancheri</i>	Nieto, 1976
xylopinidina (116)	<i>X. parviflora</i>	Nishiyama et al., 2004
dimetilanomurina (117)	<i>X. parviflora</i>	Nishiyama et al., 2004

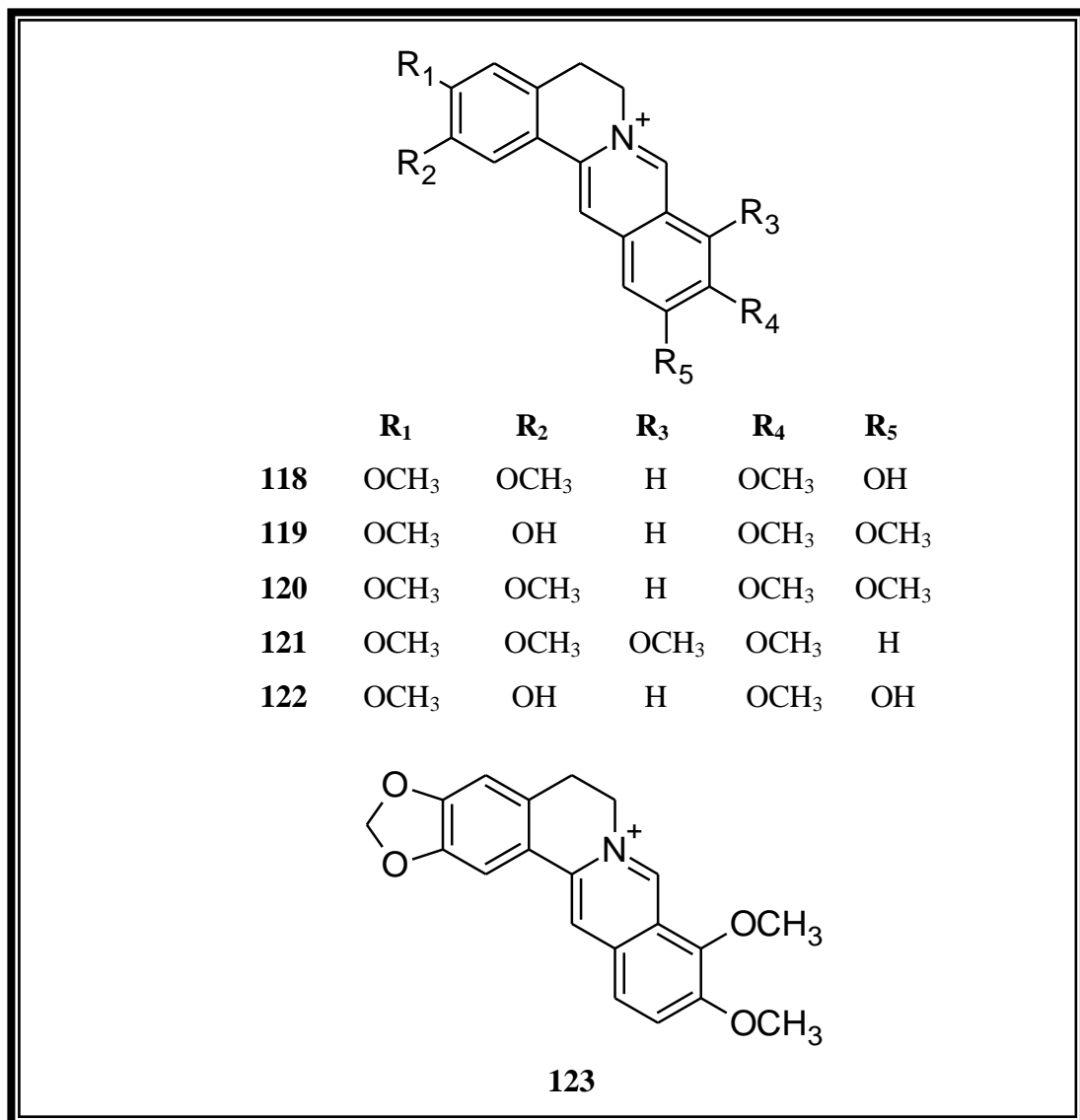


**Quadro 1.7 - Estruturas das Benziltetraisoquinolinas de *Xylopi***



**Tabela 1.11**  
**Alcalóides Protoberberínicos de Espécies do Gênero *Xylopia***

Alcalóides Protoberberínicos	Espécie	Referências
dehidrocoritenquina (118)	<i>X. vieillardii</i>	Jossang, 1991
dehidrodiscretina (119)	<i>X. vieillardii</i>	Jossang, 1991
pseudopalmatina (120)	<i>X. vieillardii</i>	Jossang, 1991
palmatina (121)	<i>X. sp.</i>	Rocha et al., 1981
dehidrocoreximina (122)	<i>X. parviflora</i>	Nishiyama et al., 2004
berberina (123)	<i>X. policarpa</i>	Leboeuf et al., 1982
	<i>X. sp.</i>	Rocha et al., 1981



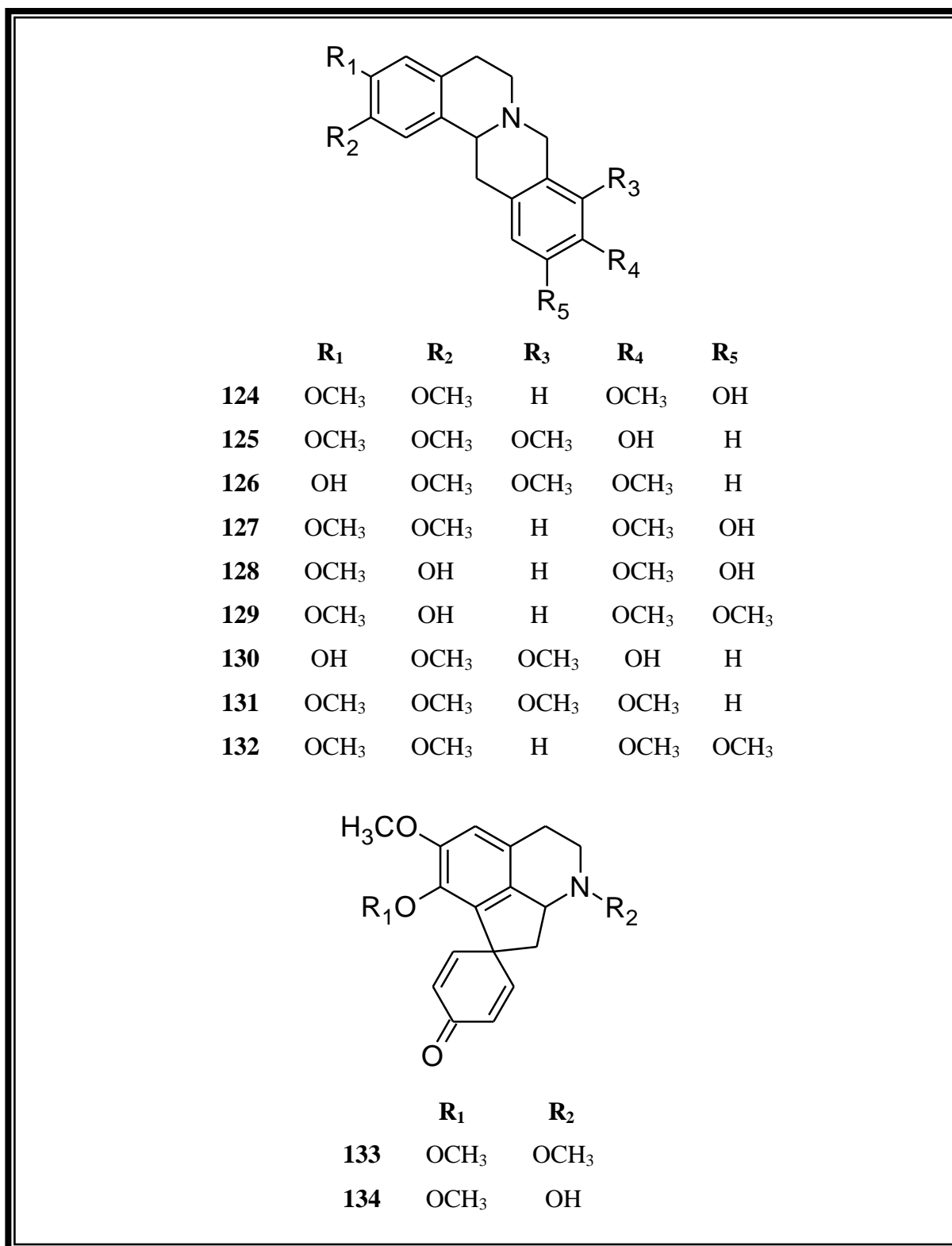
**Quadro 1.8 - Estruturas das Protoberberinas de *Xylopia***

**Tabela 1.12**  
**Alcalóides Tetrahidroprotoberberínicos de Espécies do Gênero *Xylopi***

<b>Alcalóides Tetrahidroprotoberberínicos</b>	<b>Espécie</b>	<b>Referências</b>
coreximina (124)	<i>X. vieillardii</i>	Jossang, 1991
coridalmina (125)	<i>X. vieillardii</i>	Jossang, 1991
coripalmina (126)	<i>X. discreta</i>	Schmutz, 1959
conritenchina (127)	<i>X. langsdorffiana</i>	Da Silva et al., 2009
11-desmetil-discretina (128)	<i>X. vieillardii</i>	Jossang, 1991
discretina (129)	<i>X. discreta</i>	Schmutz, 1959
	<i>X. vieillardii</i>	Jossang, 1991
discretamina (130)	<i>X. bruxifolia</i>	Hocquemiller et al., 1981
	<i>X. discreta</i>	Schmutz, 1959
	<i>X. sp.</i>	Rocha et al., 1981
	<i>X. langsdorffiana</i>	Da Silva et al., 2009
tetrahidropalmatina (131)	<i>X. vieillardii</i>	Jossang, 1991
xilopinina (132)	<i>X. bruxifolia</i>	Hocquemiller et al., 1981
	<i>X. danguyella</i>	Hocquemiller et al., 1981
	<i>X. discreta</i>	Schmutz, 1959
	<i>X. vieillardii</i>	Jossang, 1991
	<i>X. langsdorffiana</i>	Da Silva et al., 2009

**Tabela 1.13**  
**Alcalóides Protoaporfínicos de Espécies do Gênero *Xylopi***

<b>Alcalóides Protoaporfínicos</b>	<b>Espécie</b>	<b>Referências</b>
estefarina (133)	<i>X. bruxifolia</i>	Hocquemiller et al., 1981
pronuciferina (134)	<i>X. bruxifolia</i>	Hocquemiller et al., 1981



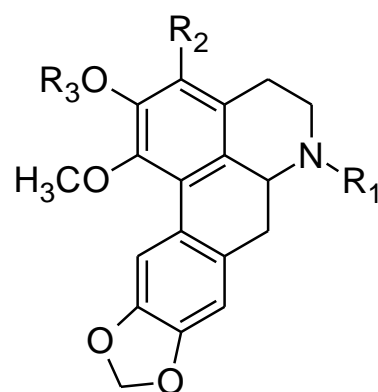
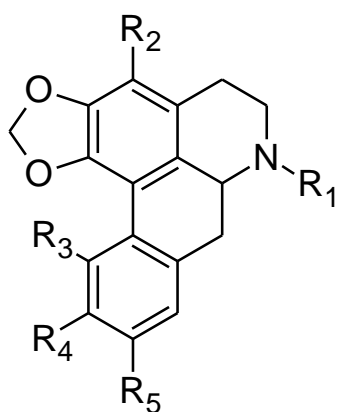
**Quadro 1.9 - Estruturas das Tetrahidroprotoberberinas e Protoaporfina de *Xylopi***

**Tabela 1.14**  
**Alcalóides Aporfínicos de Espécies do Gênero *Xylopi***

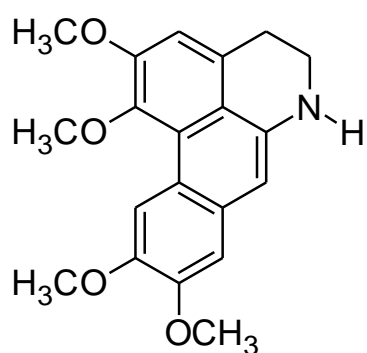
<b>Alcalóides Aporfínicos</b>	<b>Espécie</b>	<b>Referências</b>
anonaina (135)	<i>X. brasiliensis</i>	Casagrande, 1970
	<i>X. bruxifolia</i>	Hocquemiller et al., 1981
	<i>X. frutescens</i>	Leboeuf et al., 1982
	<i>X. pancheri</i>	Nieto, 1976
	<i>X. papuana</i>	Johns, 1968
	<i>X. sp.</i>	Rocha et al., 1981
anolobina (136)	<i>X. vieillardii</i>	Jossang, 1991
bruxifolina (137)	<i>X. bruxifolia</i>	Hocquemiller et al., 1981
calicinina (138)	<i>X. vieillardii</i>	Jossang, 1991
estefalagina (139)	<i>X. aromatica</i>	Martins et al., 1995
(+)-isolaurelina (140)	<i>X. sp.</i>	Rocha et al., 1981
nor-estefalagina (141)	<i>X. aromatica</i>	Martins et al., 1995
	<i>X. bruxifolia</i>	Hocquemiller et al., 1981
nor-glaucina (142)	<i>X. vieillardii</i>	Jossang, 1991
roemerina (143)	<i>X. aromatica</i>	Nieto, 1976
	<i>X. pancheri</i>	Johns, 1968
	<i>X. papuana</i>	Jossang, 1991
xilopina (144)	<i>X. brasiliensis</i>	Casagrande, 1970
	<i>X. bruxifolia</i>	Hocquemiller et al., 1981
	<i>X. discreta</i>	Schmutz, 1959
	<i>X. pancheri</i>	Nieto, 1976
	<i>X. papuana</i>	Johns, 1968
	<i>X. sp.</i>	Rocha et al., 1981
	<i>X. vieillardii</i>	Jossang, 1991
	<i>X. langsdorffiana</i>	Da Silva et al., 2009
nantenina (145)	<i>X. aromatica</i>	Martins et al., 1995
nor-isodomestica (146)	<i>X. danguyella</i>	Hocquemiller et al., 1981
nor-nantenina (147)	<i>X. danguyella</i>	Hocquemiller et al., 1981
	<i>X. frutescens</i>	Leboeuf et al., 1982
	<i>X. vieillardii</i>	Jossang, 1991

**Tabela 1.14 (continuação)**  
**Alcalóides Aporfínicos de Espécies do Gênero *Xylopia***

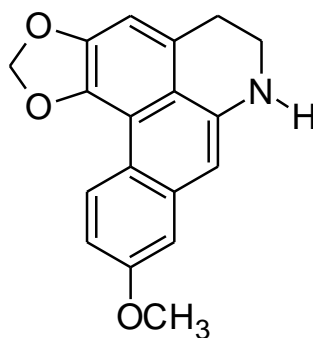
<b>Alcalóides Aporfínicos</b>	<b>Espécie</b>	<b>Referências</b>
<i>nor</i> -foebina (148)	<i>X. aromatica</i>	Martins et al., 1995
xiloguielina (149)	<i>X. danguyella</i>	Hocquemiller et al., 1981
dehidroglaucina (150)	<i>X. aromatica</i>	Martins et al., 1995
dehidroxilopina (151)	<i>X. vieillardii</i>	Jossang, 1991
n-metilfoebina (152)	<i>X. parviflora</i>	Nishiyama et al., 2004
coridina (153)	<i>X. danguyella</i>	Hocquemiller et al., 1981
corituberina (154)	<i>X. vieillardii</i>	Jossang, 1991
danguielina (155)	<i>X. danguyella</i>	Hocquemiller et al., 1981
glaucina (156)	<i>X. amazonica</i>	Martins et al., 1995
isoboldina (157)	<i>X. danguyella</i>	Hocquemiler et al., 1981
	<i>X. aromatica</i>	Martins et al., 1995
	<i>X. vieillardii</i>	Jossang, 1991
laurotetanina (158)	<i>X. danguyella</i>	Hocquemiller et al., 1981
	<i>X. amazonica</i>	Martins et al., 1995
	<i>X. frutescens</i>	Câmara, 1994
laurolitsina (159)	<i>X. papuana</i>	Johns, 1968
laurolotsina (160)	<i>X. sp.</i>	Rocha et al., 1981
lirioferina (161)	<i>X. amazonica</i>	Martins et al., 1995
	<i>X. aromatica</i>	Martins et al., 1995
	<i>X. aromatica</i>	Leboeuf et al., 1982
magnoflorina (162)	<i>X. vieillardii</i>	Jossang, 1991
<i>nor</i> -coridina (163)	<i>X. danguyella</i>	Hocquemiller et al., 1981
	<i>X. pancheri</i>	Nieto, 1976
	<i>X. sp.</i>	Rocha et al., 1981
<i>nor</i> -isocoridina (164)	<i>X. danguyella</i>	Hocquemiller et al., 1981
<i>nor</i> -nuciferina (165)	<i>X. bruxifolia</i>	Hocquemiller et al., 1981
(s)-10,11-dihidróxi-1,2-dimetóxinoraporfina (166)	<i>X. parviflora</i>	Nishiyama et al., 2006



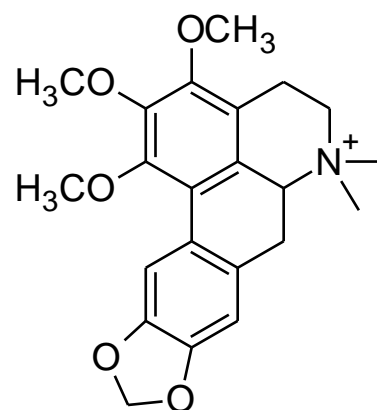
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>		R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
135	H	H	H	H	H	145	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
136	H	H	H	H	OH	146	H	H	H	OCH <sub>3</sub>
137	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	147	H	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
138	H	H	OH	H	OCH <sub>3</sub>	148	H	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
139	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	149	H	OCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>
140	CH <sub>3</sub>	H	H	H	OCH <sub>3</sub>					
141	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	H					
142	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>					
143	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H					
144	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>					



150

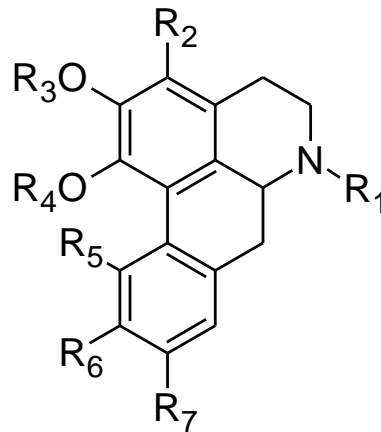


151



152

Quadro 1.10 - Estruturas das Aporfinas de *Xylopi*



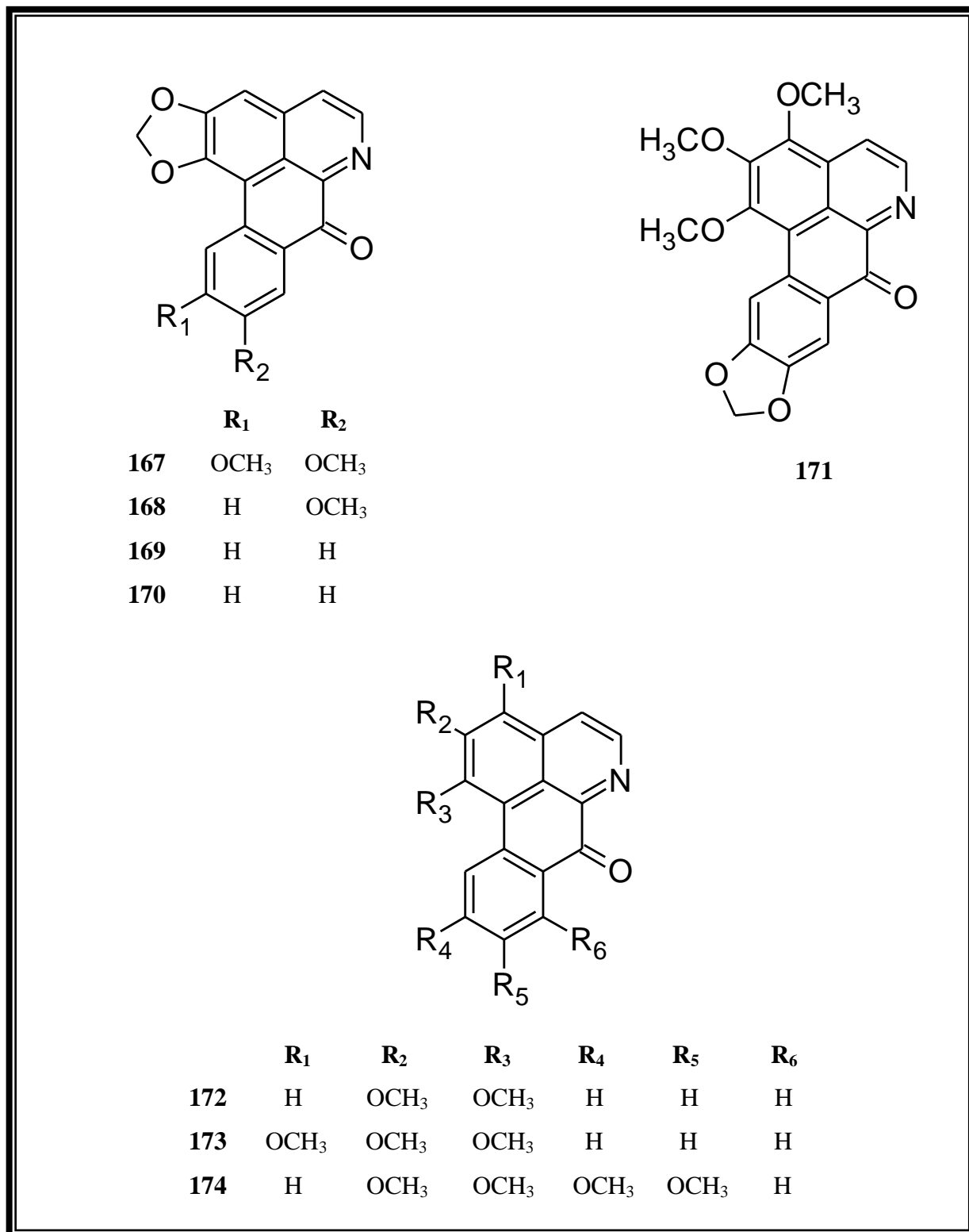
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>
<b>153</b>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H
<b>154</b>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	OH	CH <sub>3</sub>	H
<b>155</b>	H	OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>	H
<b>156</b>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
<b>157</b>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	OH
<b>158</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OH
<b>159</b>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OH
<b>160</b>	OH	H	H	CH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	H
<b>161</b>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	OH	OCH <sub>3</sub>
<b>162</b>	H	H	H	H	H	H	H
<b>163</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H
<b>164</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>	H
<b>165</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	OH	H
<b>166</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OH	OH	H

**Quadro 1.10 (continuação) - Estruturas das Aporfinas de *Xylopia***

**Tabela 1.15**  
**Alcalóides Oxoaporfínicos de Espécies do Gênero *Xylopi***

<b>Alcalóides Oxoaporfínicos</b>	<b>Espécie</b>	<b>Referências</b>
dicentrinona (167)	<i>X. championii</i>	Wijeratne, 1996
lanuginosina (168)	<i>X. brasiliensis</i>	Casagrande, 1970
	<i>X. vieillardii</i>	Jossang, 1991
	<i>X. bruxifolia</i>	Hocquemiller et al., 1981
	<i>X. lemurica</i>	Nieto, 1976
	<i>X. sp.</i>	Rocha et al., 1981
liriodenina (169)	<i>X. brasiliensis</i>	Casagrande, 1970
	<i>X. bruxifolia</i>	Hocquemiller et al., 1981
	<i>X. frutescens</i>	Câmara, 1994
	<i>X. vielana</i>	Leboeuf et al., 1982
	<i>X. aethiopica</i>	Harrigan et al., 1994
oxoshinsunina (170)	<i>X. sp.</i>	Rocha et al., 1981
oxofoebina (171)	<i>X. aethiopica</i>	Harrigan et al., 1994
lisicamina (172)	<i>X. aethiopica</i>	Harrigan et al., 1994
<i>o</i> -metil-moscatolina (173)	<i>X. championii</i>	Wijeratne, 1996
	<i>X. aethiopica</i>	Harrigan et al., 1994
oxoglaucina (174)	<i>X. vieillardii</i>	Jossang, 1991
	<i>X. amazonica</i>	Martins et al., 1995
	<i>X. aethiopica</i>	Harrigan et al., 1994





**Quadro 1.11 - Estruturas das Oxoaporfina de *Xylophia***

**CAPÍTULO**

**2**

**ÓLEOS ESSENCIAIS DE**  
***XYLOPIA***

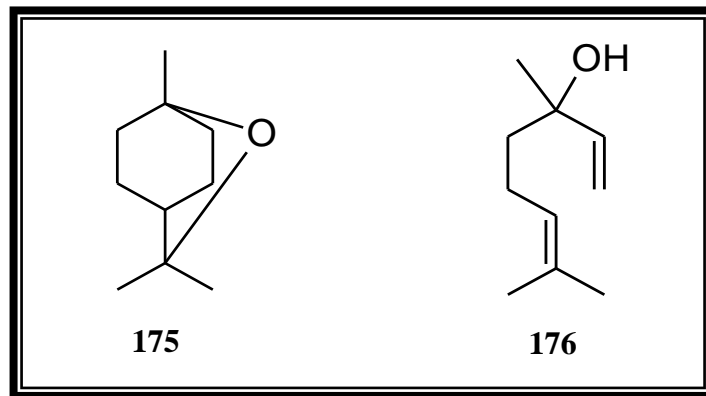


## 2. ÓLEOS ESSENCIAIS DE *XYLOPIA*

### 2.1. Introdução

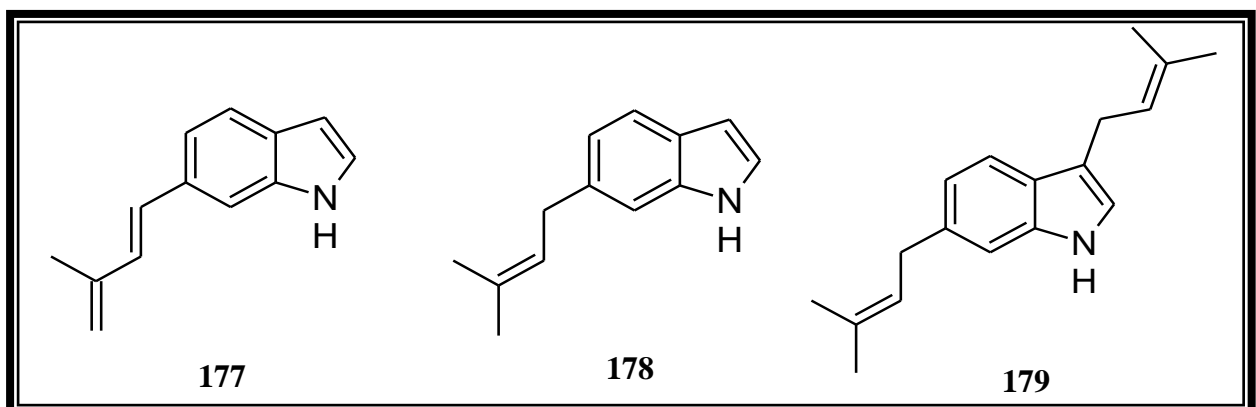
Um grande número de espécies de Annonaceae são odoríferas devido à presença de óleos essenciais. O óleo essencial mais estudado é o óleo ylang-ylang obtido das flores de *Cananga odorata*. Este óleo é de considerável importância econômica devido ao seu uso em perfumaria (GAYDOU et al., 1986).

Os constituintes identificados nos óleos essenciais de Annonaceae são hidrocarbonetos mono- e sesquiterpênicos, e monoterpenos oxigenados como, por exemplo, o 1,8-cineol (**175**) e linalol (**176**) (EKUNDAYO, 1989).



Em Annonaceae também são encontrados, mas raramente, compostos indólicos prenilados, sendo os compostos (**177**) e (**178**) identificados em *Monodora tenuifolia* e *Monodora myristica*, respectivamente. O composto indólico diprenilado (**179**) foi identificado em *Uvaria elliotiana* e *Annonidium manii* (EKUNDAYO, 1989).

Dos estudos relacionados com o gênero *Xylopia*, nota-se que embora o número de espécies pertencentes a este gênero seja grande (170 espécies) existem poucos registros de óleos essenciais, sendo a maioria relacionada com o óleo de *X. aethiopica* (BROPHY, 1998).



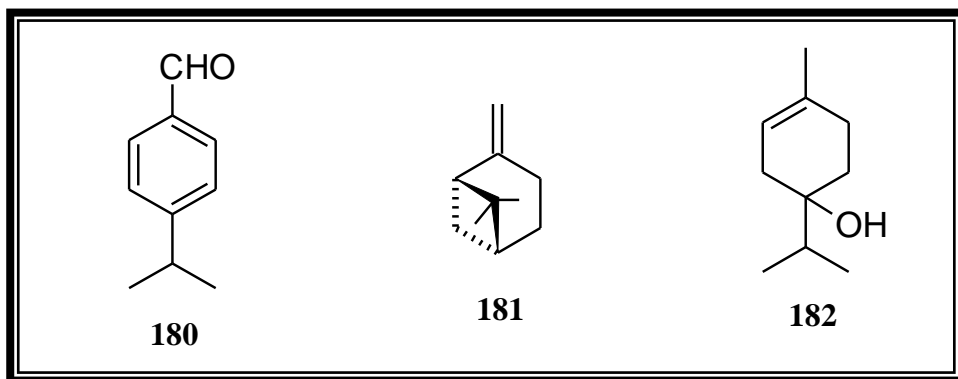
## 2.2. Óleos Essenciais de *Xylopi*

### 2.2.1. *X. aethiopica* A. Rich.

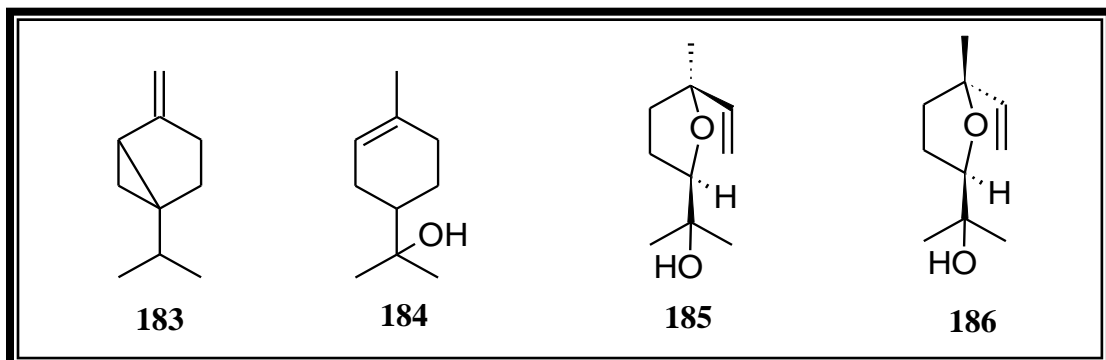
Os frutos de *X. aethiopica* são conhecidos como pimenta etiópica ou da Guiné são usadas como tempero e algumas vezes substituem a pimenta preta (HUTCHINGTON, 1954).

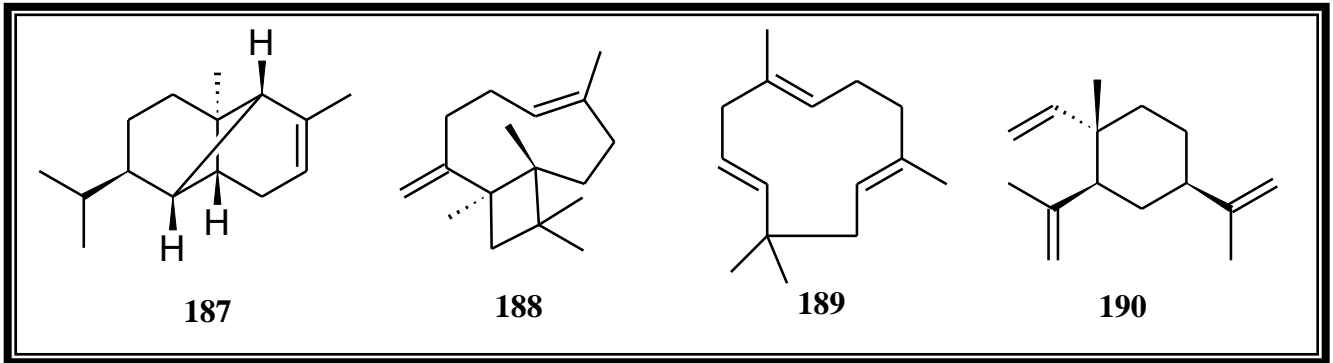
Gildemeister (1956) relatou a presença de um pineno (60%), 1,8-cineol e alguns álcoois terpênicos no óleo essencial dos frutos de *X. aethiopica*.

Em 1971, Ogan relatou a presença do cuminal (**180**) no óleo de *X. aethiopica* nigeriana. Já a análise do óleo essencial de *X. aethiopica* proveniente do Cairo possibilitou a identificação dos seguintes constituintes majoritários:  $\beta$ -pineno (**181**) (14%), 1,8-cineol (16,3%), terpine-4-ol (**182**) (23,4%) em (KARAWYA et al., 1979).



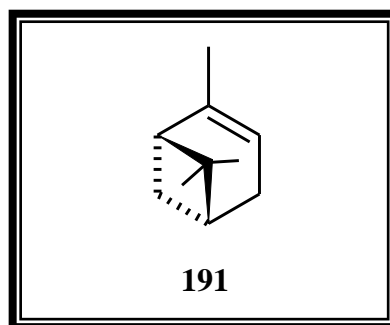
O óleo essencial dos frutos da espécie de *X. aethiopica* originária de Camarões não apresentava o 1,8-cineol como constituinte principal, mas sim sabineno (**183**) (23,9%),  $\beta$ -pineno (17,4%) e terpinen-4-ol (12,9%). O óleo essencial dos frutos de origem nigeriana apresentou os seguintes constituintes: 1,8-cineol, terpine-4-ol,  $\beta$ -pineno,  $\alpha$ -terpineol (**184**), (*E*)-óxido de linalol (**185**), (*Z*)-óxido de linalol (**186**),  $\alpha$ -copaeno (**187**),  $\beta$ -cariofileno (**188**),  $\alpha$ -humuleno (**189**) e  $\beta$ -elemeno (**190**) (LAMATY et al., 1987).





Poitou (1996) caracterizou quarenta e um compostos no óleo essencial dos frutos de *X. aethiopica* de Benin (oeste africano) utilizando CG/EM. Os constituintes principais deste óleo foram identificados como sabineno (36,0%), 1,8-cineol (12,8%), linalol (3,9%) e terpine-4-ol (7,0%).

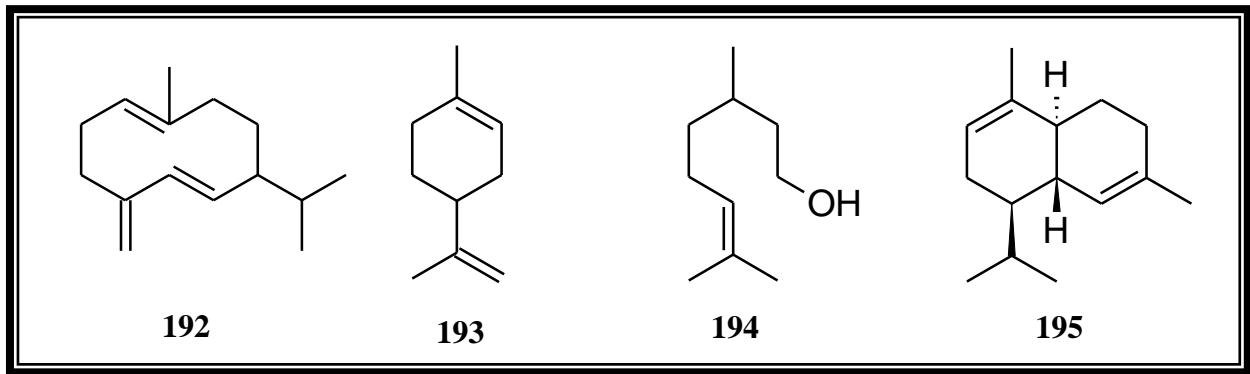
Os constituintes voláteis do óleo essencial das sementes de *X. aethiopica* originárias da Guiné, foram identificados utilizando espectroscopia de RMN  $^{13}\text{C}$  em três amostras, cujos constituintes principais detectados foram o  $\alpha$ -pineno (**191**) (15,4; 13,6; 18,4%) e  $\beta$ -pineno (40,5; 38,0 e 37,0%) (TOMI, 1996).



O óleo essencial dos frutos de *X. aethiopica* do Togo, foi caracterizado por CG-EM. Trinta e cinco compostos foram identificados (89,9%). Os componentes majoritários foram  $\alpha$ -pineno (23,6%),  $\beta$ -pineno (11%), sabineno (9,8%), germacreno D (**192**) (8,3%) e 1,8 cineol (8,2%) (KOBA, 2008).

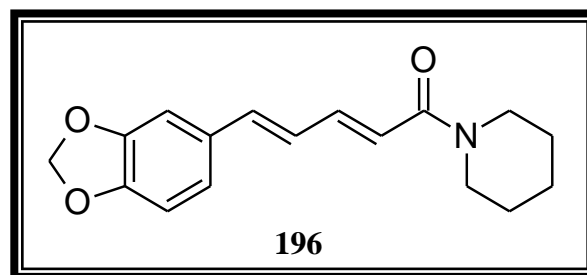
### 2.2.2. *X. aromatica* (Lamarck)

Bolzani (1981) relatou que os constituintes majoritários do óleo essencial dos frutos de *X. aromatica* eram:  $\alpha$ -pineno (10,3%),  $\beta$ -pineno (10,7%), limoneno (**193**) (23,4%) e citronelol (**194**) (11,8%), enquanto que para as folhas eram:  $\alpha$ -pineno (12,4%),  $\beta$ -pineno (9,4%) e  $\alpha$ -cadineno (**195**) (24,8%).



### 2.2.3. *X. brasiliensis* Spreng

*X. brasiliensis* conhecida como “pimenta de macaco” é usada como um substituto de *Piper nigrum* (pimenta negra) (EKUNDAYO, 1989). Costa (1960) analisou o óleo dos frutos identificando a piperina (**196**) num teor de 2,0% do óleo.

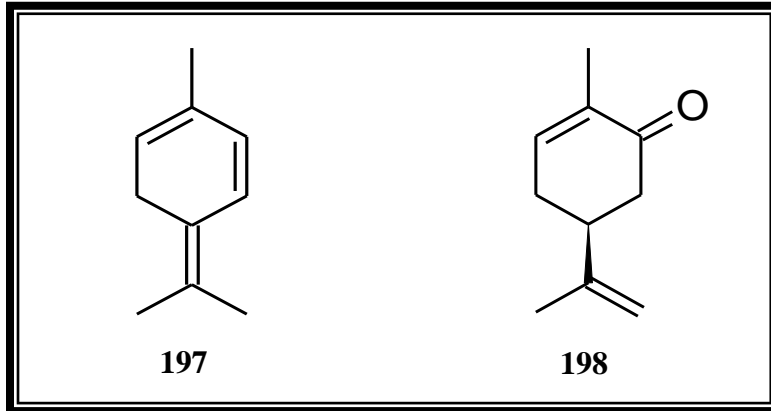


### 2.2.4. *X. discreta* (L.f.) Sprague et Hutchins

O óleo do fruto de *X. discreta* apresentou 85% de 1,8-cineol enquanto que o óleo das folhas continha 37,5% de 1,8-cineol (PARABIRSING, 1952).

### 2.2.5. *X. frutescens* Aublet

Em 1956 foi relatada a presença de 1,8-cineol no óleo essencial dos frutos de *X. frutescens* (GILDEMEISTER, 1956). Bolzani em 1975 obteve óleo essencial das folhas e dos frutos de *X. frutescens*, enquanto Rocha (1980) determinou a constituição química do óleo do fruto como  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno, limoneno, mirceno (**197**), ocimeno, citronelol e carvona (**198**).

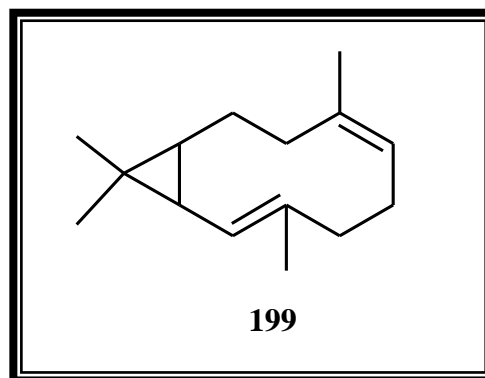


#### 2.2.6. *X. grandiflora* St. Hill.

Esta espécie é conhecida no Brasil como “pimenta de bugre” foi estudada por Da Silva em 1981, que relatou o rendimento do óleo essencial maior que 1,0% e a identificação de piperina (2,0%).

#### 2.2.7. *X. maccreae* (F. Muell.) L.S.S

Segundo Brophy (1998), o óleo essencial das folhas de *Xylopi* *maccreae* apresentou como componente majoritário o biciclogermacreno (**199**) (34,0%).



#### 2.2.8. *X. parviflora*

Lamaty (1989) relatou que os principais constituintes do óleo essencial dos frutos de *X. parviflora* foram identificados como  $\alpha$ -pineno (14,0%) e  $\beta$ -pineno (40,0%).



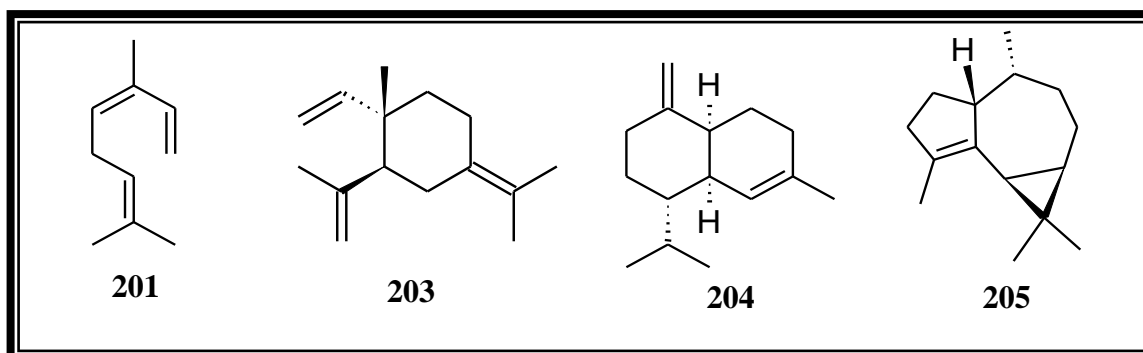
### 2.2.9. *X. polyantha* R.E.Fries

Gottlieb em 1981 relatou a composição química do óleo essencial das folhas de *X. polyantha* de origem amazônica, cujos constituintes identificados foram: cinamaldeído (7,9%),  $\alpha$ -pineno (2,8%) e  $\beta$ -pineno (2,2%). Este óleo apresentou 60,9% de monoterpenos e 20,2% de sesquiterpenos.

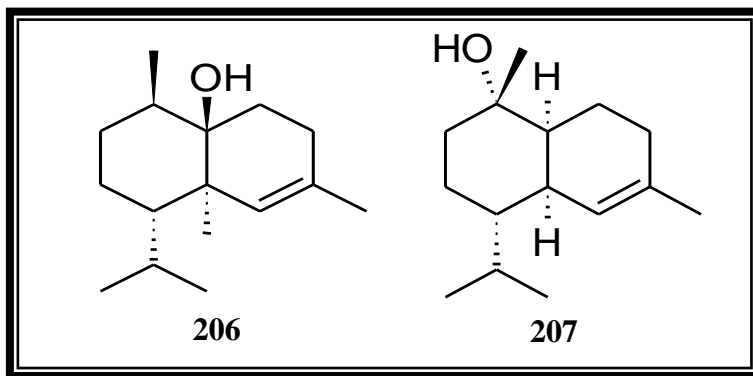
### 2.2.10. *X. sericea* St. Hill.

A espécie *X. sericea* é conhecida no nordeste brasileiro como “embiriba”, cujo óleo essencial dos frutos (0,27%) foi analisado por CG/EM por Craveiro (1986) que citou como principais constituintes:  $\alpha$ -pineno (6,4%),  $\beta$ -pineno (6,9%), *p*-cimeno (**200**) (17,9%), limoneno (6,4%) e 1,8-cineol (22,32%).

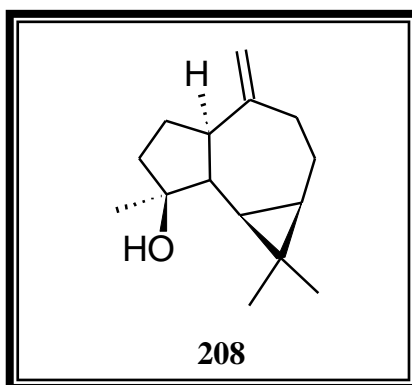
Câmara (1996) analisou os óleos das raízes, tronco, folhas e frutos de *Xylopi* *sericea* cearense, permitindo a identificação de 39 constituintes. Os principais constituintes identificados foram:  $\beta$ -ocimeno (**201**) (22,8%),  $\gamma$ -elemeno (**203**) (16,7%),  $\gamma$ -muuroleno (**204**) (12,2%),  $\beta$ -cariofileno (11,6%) e  $\beta$ -elemeno (11,5%) no óleo das folhas; mirceno (21,7%),  $\beta$ -pineno (13,0%) e  $\beta$ -elemeno (10,3%) no óleo dos frutos;  $\beta$ -pineno (17,8%) no óleo da raiz e  $\beta$ -pineno (60,7%) e  $\alpha$ -gurjuneno (**205**) (19,2%) no óleo do caule.



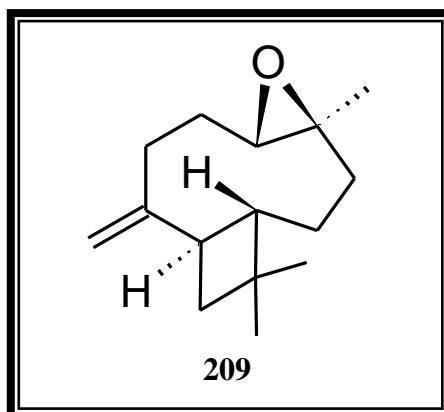
O óleo essencial das folhas e frutos obtidos por hidrodestilação de *X. sericea* foram analisados por CG e CG-EM. A maioria dos componentes voláteis identificados dos frutos e folhas foram monoterpenos e sesquiterpenos. Cubenol (**206**) (57,4%) e  $\alpha$ -*epi*-muurolol (**207**) (26,1%) foram os compostos majoritários encontrados nas folhas, enquanto que  $\beta$ -pineno (45,6%) e  $\alpha$ -pineno (17,18%) foram os majoritários dos frutos. A atividade acaricida do óleo essencial foi avaliada para *Tetranychus urticae*. O óleo das folhas foi mais ativo do que o dos frutos mostrando um  $CL_{50}$  4,08  $\mu$ L/L de ar por um período de 72 h (PONTES et al., 2007).

2.2.11. *X. sp.*

*Xylopi* sp. (Bertiehaugh Homestead C. Dalliston CC173), cujo óleo essencial das folhas foi submetido à análise por CG/EM, apresentou como constituinte principal o espatulenol (**208**) (31,0%) (BROPHY, 1998).

2.2.12. *X. emarginata*

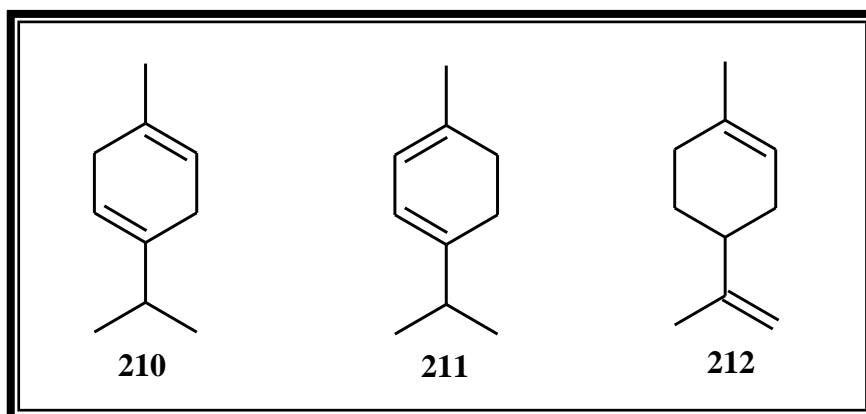
As folhas de *X. emarginata* foram submetidas por hidrodestilação. O óleo essencial obtido foi analisado por CG-EM e também por RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Os componentes majoritários foram espatulenol (34,4%) e óxido de cariofileno (**209**) (25,0%) (LAGO et al., 2005).



### 2.3. Óleos Essenciais de *Xylopi*a *nitida* Dunal

Somente uma citação bibliográfica com respeito ao estudo dos constituintes voláteis de *X. nitida* foi encontrada após levantamento bibliográfico no *Chemical abstracts*. Esta era relacionada à espécie *X. nitida* coletada na Guiana Francesa e relatada por Fournier (1993), que identificou 30 constituintes no óleo essencial das folhas, cujos principais constituintes foram: *p*-ocimeno (24,6%) e  $\beta$ -cariofileno (21,4%), que diferem consideravelmente da composição dos óleos de outras espécies de *Xylopi*a estudadas.

O óleo essencial das folhas de *X. nitida* foi obtido por hidrodestilação e analisado por CG-EM. O composto majoritário encontrado no óleo essencial de *X. nitida* foi  $\gamma$ -terpineno (**210**) (44.1%), *p*-cimeno (13.7%),  $\alpha$ -terpineno (**211**) (12.6%) e limoneno (**212**) (11.3%) (MAIA et al., 2005).



A maioria dos estudos dos óleos essenciais relacionados com espécies do gênero *Xylopi*a refere-se ao fruto (BOLZANI et al., 1981; CÂMARA, 1996; LAMATY et al., 1987, 1989; MACHADO, 1942; COSTA, 1960; PARABIRSING, 1952; POITOU, 1996; ROCHA et al., 1980).

CAPÍTULO

3

IDENTIFICAÇÃO DOS  
CONSTITUENTES  
VOLÁTEIS DE *XYLOPIA*  
*NITIDA* DUNAL



### **3. IDENTIFICAÇÃO DOS CONSTITUINTES VOLÁTEIS DE *Xylopiã nitida* DUNAL.**

O estudo dos constituintes voláteis de *X. nitida* foi realizado a partir dos óleos essenciais obtidos das raízes (OEXNR), folhas (OEXNF), casca do caule (OEXNCC) e caule (OEXNC) de um espécime coletado na Serra do Araripe, Crato-CE.

Os óleos foram obtidos pelo processo de hidrodestilação, em aparelho do tipo Clevenger (item 5.5., pág. 116) e obtidos os seguintes rendimentos (m/m), 0,32; 0,08; 0,003 e 0,11%, respectivamente.

Através de análise por CG-EM (Figuras 3.1, 3.3, 3.5 e 3.7 pág. 55 a 58) permitiu a identificação de 51 constituintes para OEXNR, 24 constituintes para OEXNF, 19 para OEXNCC e 22 para OEXNC (Tabela 3.1, pág 52). Os espectros de massa dos constituintes identificados estão apresentados nas Figuras 3.9 a 3.83, pág. 59 a 77.

Os constituintes químicos voláteis foram identificados através dos espectros de massa, índices Kovats corrigidos e comparação com espectros de massas de substâncias armazenados em banco de dados e da literatura (ADAMS, 2001). A correção dos índices Kovats foi realizada através de regressão linear utilizando no gráfico o tempo de retenção e o índice Kovats de algumas substâncias cuja existência parecia provável. As substâncias utilizadas no gráfico de regressão linear foram canfeno,  $\alpha$ -pineno, canfeno,  $\beta$ -pineno, óxido de cariofileno e guaiol, resultando na seguinte equação da reta:  $y=35,979x+816,71$ , com um fator de correção  $R^2=0,9998$ . Os constituintes químicos voláteis, seus respectivos índices Kovats (IK) corrigidos e suas percentagens são listados na Tabela 3.1, pág. 52.

#### **3.1. Análise quantitativa dos componentes voláteis do óleo essencial das raízes, folhas, casca do caule e caule de *Xylopiã nitida* por CG-DIC.**

A análise quantitativa dos componentes voláteis das raízes, folhas, casca do caule e caule de *X. nitida* foi realizada através de um cromatógrafo gasoso (CG) acoplado a um detector de ionização por chama (CG-DIC) (Figuras 3.2, 3.4, 3.6 e 3,8, pág. 55 a 58). Foram quantificados 51 constituintes do óleo essencial da raiz (OEXNR), correspondendo a 94,7% da constituição do óleo. Do óleo essencial das folhas foram quantificados 24 constituintes, perfazendo 94,7% da composição do óleo. Da casca do

caule (OEXNCC) foram quantificados 19 constituintes, no total de 99,5% da composição química do óleo. Por fim, do caule (OEXNC) foram quantificados 22 componentes, correspondendo a 96,6% da composição do óleo. A Tabela 3.1, pág. 52 mostra os compostos identificados e quantificados.

O óleo essencial das raízes (OEXNR) apresentou consideravelmente um número maior de constituintes (51 ao todo) sendo estes monoterpenos, sesquiterpenos e diterpenos. O OEXNF e OEXNCC também apresentaram mono, sesqui e diterpenos, embora os sesquiterpenos sejam os constituintes predominantes. O óleo do caule (OEXNC) não apresentou monoterpenos, apenas sesqui e diterpenos. O diterpeno traquilobano (**264**) foi identificado em todas as partes da planta. Como é relatado na literatura, o gênero *Xylopi*a é rico em diterpenos inclusive os de esqueleto traquilobânico.

Os componentes majoritários de OEXNR foram: *cis-m*-menta-2,8-dieno (16,5%), traquilobano (10,7%) e *trans-m*-menta-2,8-dieno (9,9%). O OEXNF teve como majoritários os compostos: espatulenol (57,9%), guaiol (4,8%) e óxido de cariofileno (4,4%). OEXNCC apresentou como majoritários os compostos: guaiol (25,2%), bulnesol (20,9%) e  $\beta$ -pineno (15,8%). Por fim, o OEXNC apresentou os seguintes compostos majoritários: guaiol (16,2%), ácido hexadecanóico (11,8%) e bulnesol (11,6%).

Maia et al. (2005) que procedeu a extração e análise do óleo essencial das folhas (OEF) de *X. nitida* coletada ao nordeste do estado do Pará, Brasil. Neste trabalho, Maia et. al. identificaram 22 constituintes químicos, onde os compostos majoritários foram  $\gamma$ -terpinoleno (44,1%), *p*-cimeno (13,7%) e  $\alpha$ -terpineno (12,6%) (Tabela 3.1, pág. 54). Estes componentes não estão presentes em OEXNF.

**Tabela 3.1**  
**Comparação entre os componentes voláteis identificados nos óleos essenciais de**  
***Xylopia nitida* em estudo e os dados descritos na literatura**

<b>Componentes</b>	<b><sup>a</sup>IK</b>	<b>OEXNR<sup>b</sup></b> <b>(%)</b>	<b>OEXNF<sup>c</sup></b> <b>(%)</b>	<b>OEXNCC<sup>d</sup></b> <b>(%)</b>	<b>OEXNC<sup>e</sup></b> <b>(%)</b>	<b>OEF<sup>f</sup> (%) (MAIA</b> <b>et al., 2005)</b>
$\alpha$ -tujeno	929	-	-	4,5	-	0,9
$\alpha$ -pineno	945	1,4	0,7	1,5	-	0,5
canfeno	955	7,1	0,4	0,8	-	-
$\beta$ -pineno	980	4,4	2,5	15,8	-	-
mirceno	992	-	-	-	-	3,5
<i>trans-m</i> -menta-2,8- dieno	980	9,9	-	-	-	-
<i>cis-m</i> -menta-2,8- dieno	983	16,5	-	-	-	-
2- $\delta$ -careno	992	0,1	-	-	-	-
$\alpha$ -felandreno	1003	-	-	0,5	-	1,1
o-cimeno	1004	0,2	-	-	-	-
$\beta$ -felandreno	1005	-	-	6,3	-	-
$\delta$ -careno	1010	-	-	-	-	3,6
1,8-cineol	1011	0,1	-	-	-	-
$\alpha$ -terpineno	1017	-	-	-	-	12,6
p-cimeno	1024	-	-	-	-	13,7
(Z)-(3,3- dimetilciclohexilide no)-acetaldeído	1031	1,6	-	-	-	-
limoneno	1031	0,4	-	-	-	11,3
(Z)- $\beta$ -ocimeno	1042	-	1,5	-	-	0,3
butóxi-benzeno	1048	0,2	-	-	-	-
$\gamma$ -terpineno	1059	-	-	-	-	44,1
<i>trans</i> -decahidro- naftaleno	1066	0,3	-	-	-	-
terpinoleno	1085	-	-	-	-	0,3
canfenilanol	1124	0,1	-	-	-	-
<i>cis</i> - $\beta$ -terpineol	1139	0,3	-	-	-	-
<i>trans</i> -verbenaol	1145	0,1	-	-	-	-
terpinen-4-ol	1149	0,1	-	-	-	-
$\alpha$ -terpineol	1164	0,1	-	1,7	-	-
dodecano	1200	-	-	-	-	tr
timol metil éter	1200	5,0	-	-	-	-
isotimol metil éter	1210	2,3	-	-	-	-
<i>trans</i> -crisantenil acetato	1293	0,2	-	-	-	-
$\alpha$ -cubebeno	1330	0,3	-	-	-	-
$\alpha$ -terpinil acetato	1352	-	-	-	-	tr
$\alpha$ -ylangeno	1352	-	-	-	-	tr

<sup>a</sup> Índice Kovats corrigidos; <sup>b</sup> óleo essencial das raízes; <sup>c</sup> óleo essencial das folhas; <sup>d</sup> óleo essencial da casca do caule; <sup>e</sup> óleo essencial do caule; <sup>f</sup> óleo essencial das folhas relatado na literatura; tr: quantidade traço.



**Tabela 3.1. (Continuação)**  
**Comparação entre os componentes voláteis identificados nos óleos essenciais de**  
***Xylopiá nitida* em estudo e os dados descritos na literatura**

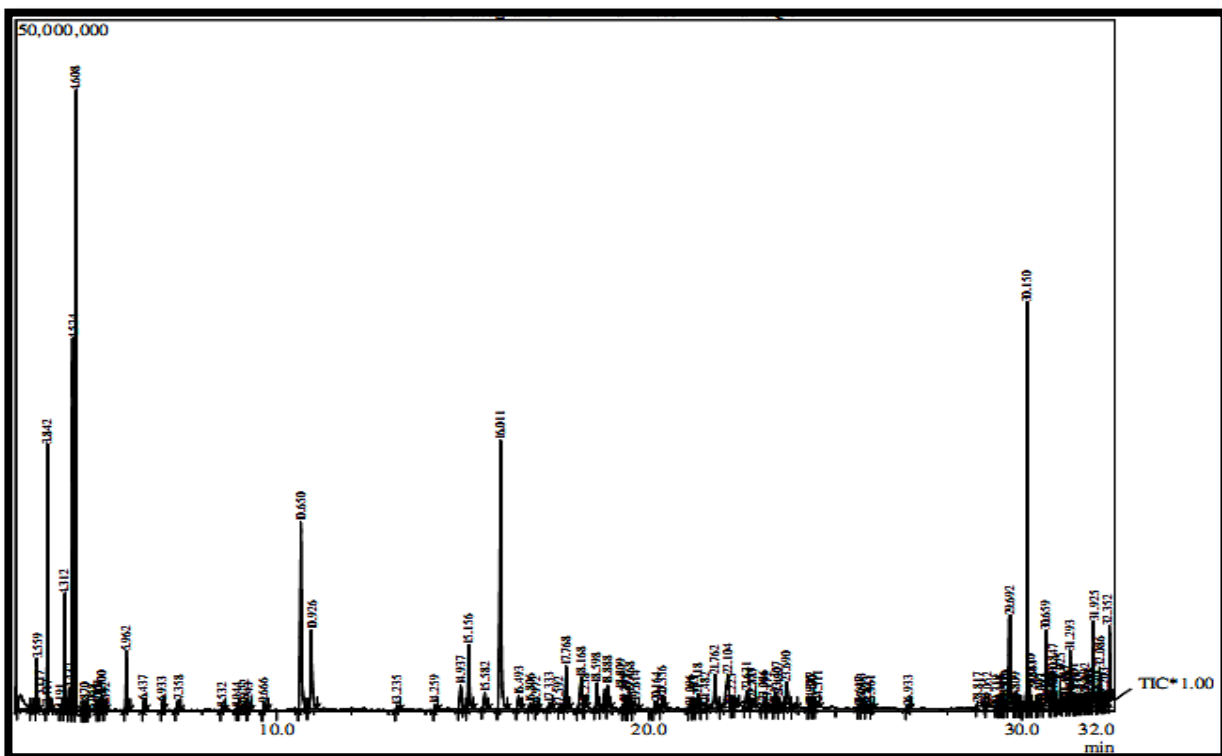
<b>Componentes</b>	<b><sup>a</sup>IK</b>	<b><sup>b</sup>OEXNR (%)</b>	<b><sup>c</sup>OEXNF (%)</b>	<b><sup>d</sup>OEXNCC (%)</b>	<b><sup>e</sup>OEXNC (%)</b>	<b><sup>f</sup>OEF(%) (MAIA et al., 2005)</b>
$\alpha$ -copaeno	1362	1,9	-	-	-	-
$\beta$ -elemeno	1377	0,4	-	-	-	-
$\alpha$ -gurjuneno	1393	9,1	-	-	0,5	-
$\beta$ -cariofileno	1410	0,4	0,6	-	-	0,5
$\beta$ -cubebeno	1421	0,2	-	-	-	-
$\alpha$ -guaieno	1427	0,4	-	-	-	-
eremofileno	1440	0,2	-	-	-	-
$\alpha$ -amorfenó	1470	1,0	-	-	0,4	-
germacreno D	1477	-	1,2	-	-	0,1
$\alpha$ -humuleno	-	-	-	-	-	0,1
$\beta$ -selineno	1486	0,9	-	-	-	-
biciclogermancreno	1490	-	-	-	-	tr
germacreno B	1492	-	3,6	-	-	-
$\alpha$ -selineno	1493	0,8	-	-	0,7	-
$\alpha$ -muuroleno	1496	0,8	-	-	-	-
$\gamma$ -cadineno	1512	0,2	-	-	-	-
$\beta$ -cadineno	1517	0,7	-	1,7	-	-
elemol	1549	0,6	-	1,8	-	-
espatulenol	1579	0,5	57,9	-	6,5	tr
óxido de cariofileno	1584	0,7	4,4	2,6	1,8	tr
globulol	1588	-	1,2	-	-	-
$\beta$ -copaen-4- $\alpha$ -ol	1593	-	0,9	-	-	-
guaiol	1600	1,1	4,8	25,2	16,2	-
$\beta$ -gurjuneno	1611	-	-	2,8	-	-
1,2-di- <i>epi</i> -cubenol	1611	-	-	-	0,7	-
1,10- <i>epi</i> -cubenol	1612	1,6	2,0	-	-	-
isolongifolanona	1613	-	1,2	-	-	-
citronelil pentanoato	1620	-	-	-	-	tr
<i>epi</i> -cubenol	1631	1,0	0,8	-	0,7	-
allohediciariol	1637	-	-	2,0	-	-
cadin-4-en-7-ol	1637	-	2,0	-	-	-
$\alpha$ -eudesmol	1637	-	-	-	0,9	-
$\delta$ -cadinol	1650	0,4	-	-	0,9	-
valerianol	1652	-	-	-	2,6	-
$\alpha$ -cadinol	1654	-	-	-	-	tr
$\beta$ - <i>epi</i> -eudesmol	1659	0,1	-	2,2	-	-
7- <i>epi</i> - $\alpha$ -eudesmol	1660	-	2,0	2,2	-	-
bulnesol	1669	0,4	2,4	20,9	11,6	-
$\alpha$ -bisabolol	1680	-	1,4	-	-	-
acorenona	1691	0,3	-	-	-	-

<sup>a</sup> Índice Kovats corrigidos; <sup>b</sup> óleo essencial das raízes; <sup>c</sup> óleo essencial das folhas; <sup>d</sup> óleo essencial da casca do caule; <sup>e</sup> óleo essencial do caule; <sup>f</sup> óleo essencial das folhas relatado na literatura; tr: quantidade traço.

**Tabela 3.1. (Continuação)**  
**Comparação entre os componentes voláteis identificados nos óleos essenciais de**  
***Xylopia nitida*** **em estudo e os dados descritos na literatura**

<b>Componentes</b>	<sup>a</sup> <b>IK</b>	<sup>b</sup> <b>OEXNR</b> (%)	<sup>c</sup> <b>OEXNF</b> (%)	<sup>d</sup> <b>OEXNCC</b> (%)	<sup>e</sup> <b>OEXNC</b> (%)	<sup>f</sup> <b>OEF(%)</b> (MAIA et al., 2005)
germacrona	1695	0,2	-	-	-	-
khusimol	1743	-	-	-	1,4	-
14-oxi- $\alpha$ -muuroleno	1769	-	1,0	-	-	-
$\alpha$ -chenopodiol	1856	-	-	-	1,5	-
biformeno	1881	2,3	1,0	2,0	7,8	-
ciclo-isolongifoleno	1891	1,9	-	-	-	-
isopimaradieno	1894	0,4	-	-	2,4	-
ácido n-hexadecanóico	1894	-	-	-	11,8	-
traquilobano	1901	10,7	1,1	1,8	5,8	-
manool	1902	-	-	2,3	3,3	-
totareno	1902	-	-	-	6,4	-
óxido de manoil	1910	0,1	-	-	-	-
carissona	1917	-	-	-	2,2	-
olealdeído	1945	-	-	-	7,2	-
caur-16-eno	1969	2,0	1,9	-	-	-
esclareno	1984	-	1,7	-	-	-
<b>TOTAL</b>		<b>94,7</b>	<b>94,7</b>	<b>99,5</b>	<b>96,6</b>	<b>100</b>

<sup>a</sup> Índice Kovats corrigidos; <sup>b</sup> óleo essencial das raízes; <sup>c</sup> óleo essencial das folhas; <sup>d</sup> óleo essencial da casca do caule; <sup>e</sup> óleo essencial do caule; <sup>f</sup> óleo essencial das folhas relatado na literatura; tr: quantidade traço.





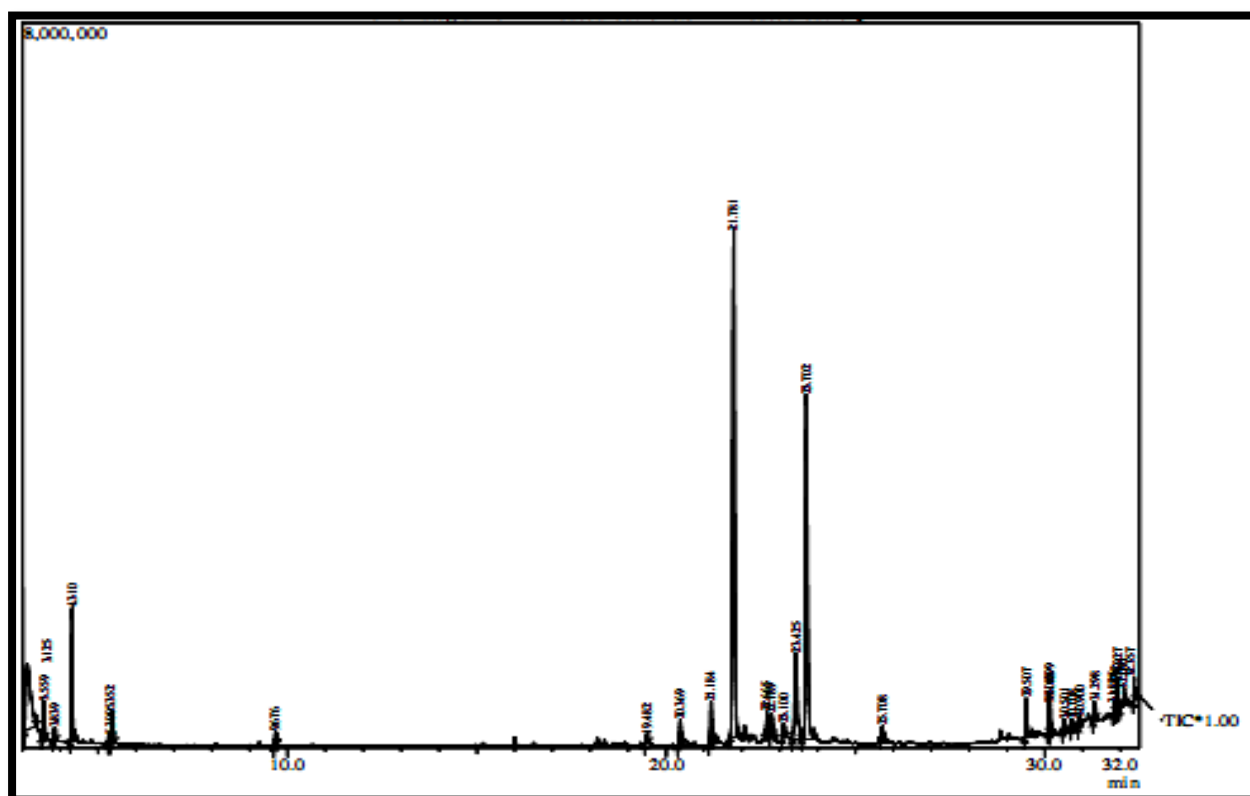
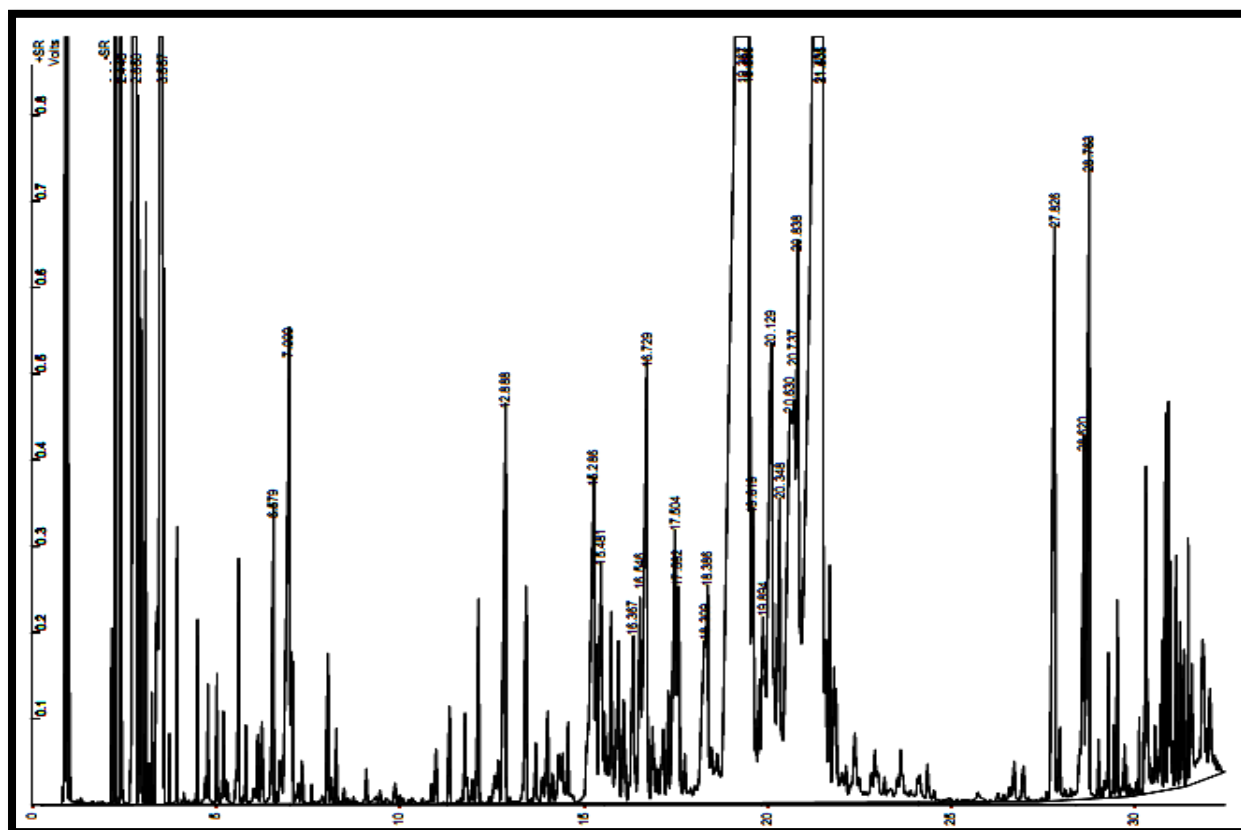


Figura 3.5 – Cromatograma (CG-EM) do OEXNCC de *Xylopi nitida* Dunal



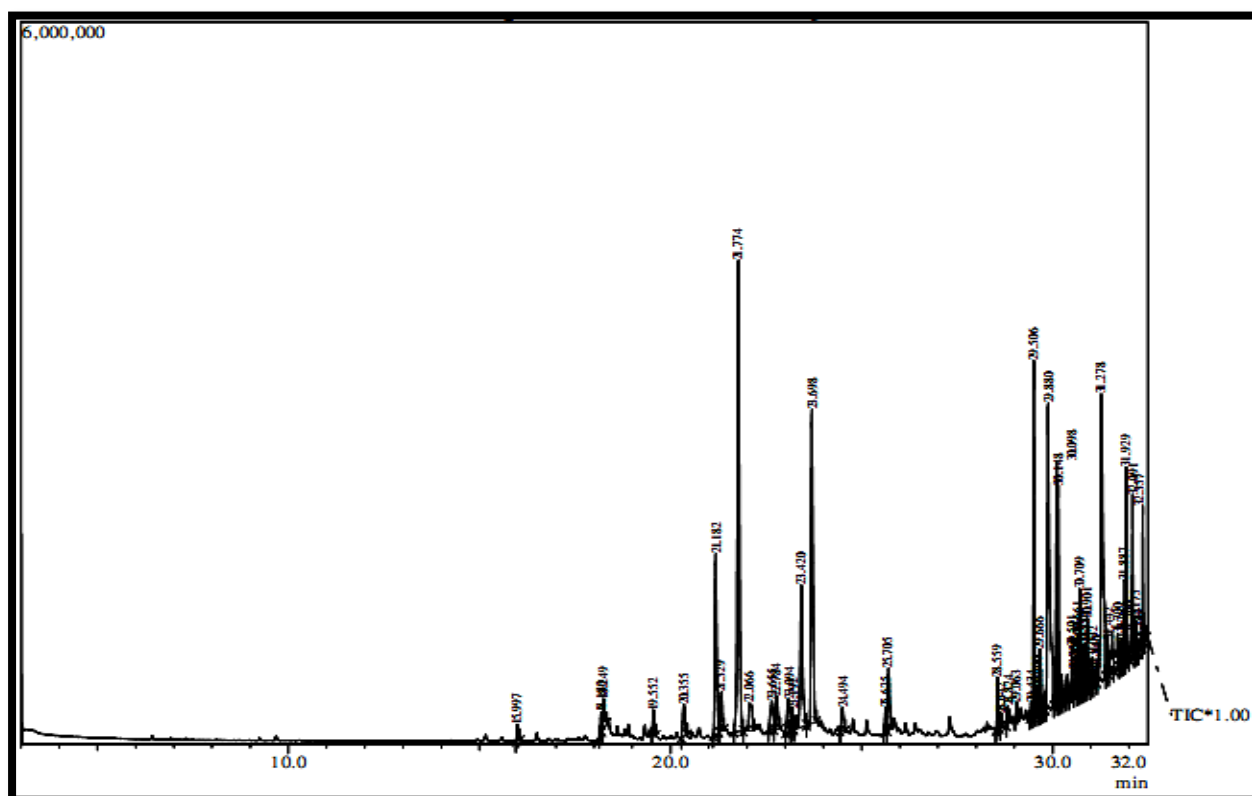


Figura 3.7 – Cromatograma (CG-EM) do OEXNC de *Xylopia nitida* Dunal

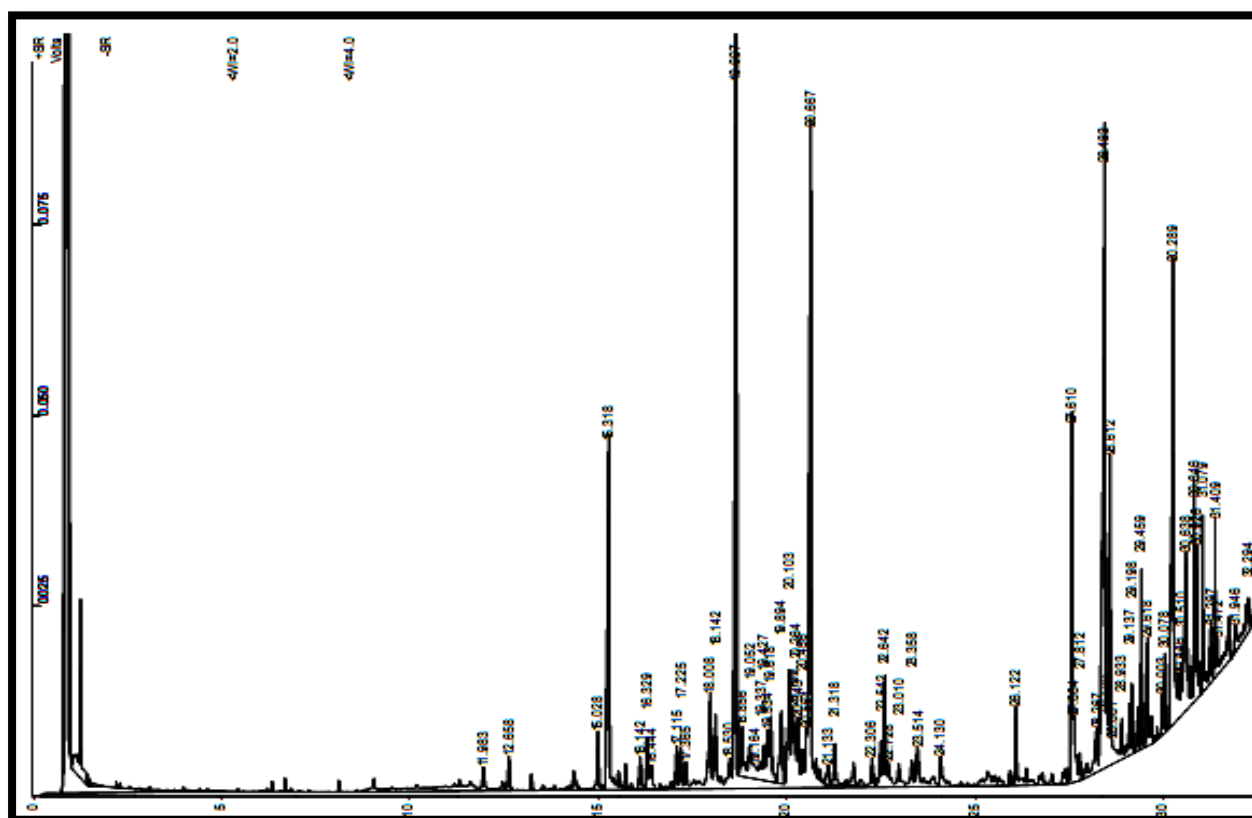


Figura 3.8 – Cromatograma (CG-DIC) do OEXNC de *Xylopia nitida* Dunal

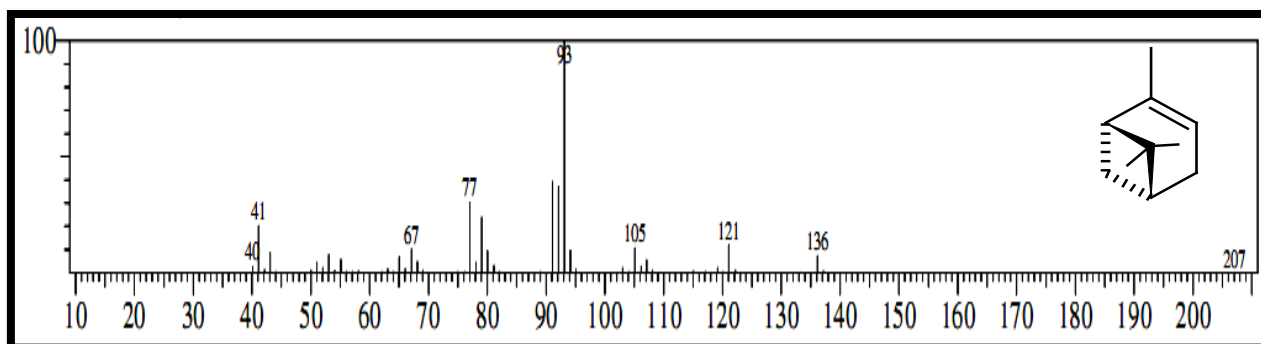


Figura 3.9 – Espectro de massa do  $\alpha$ -pineno (191)

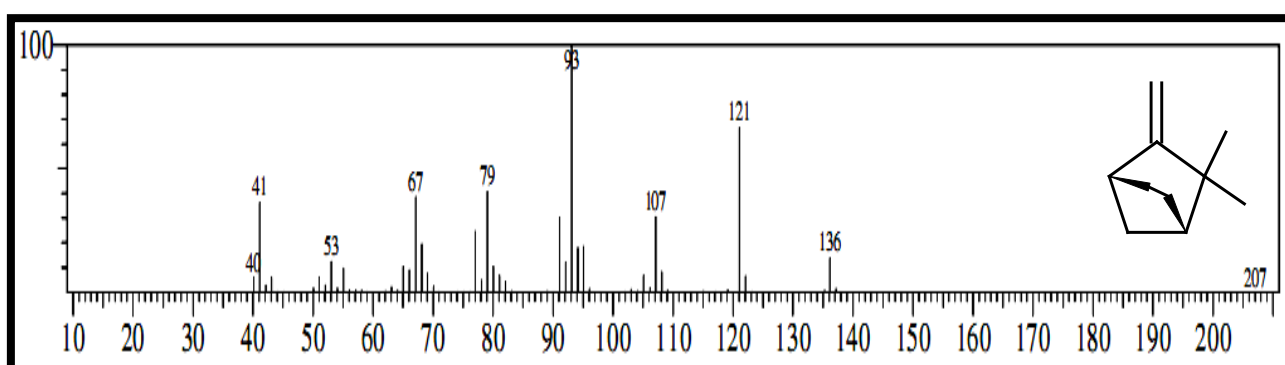


Figura 3.10 – Espectro de massa do canfeno (213)

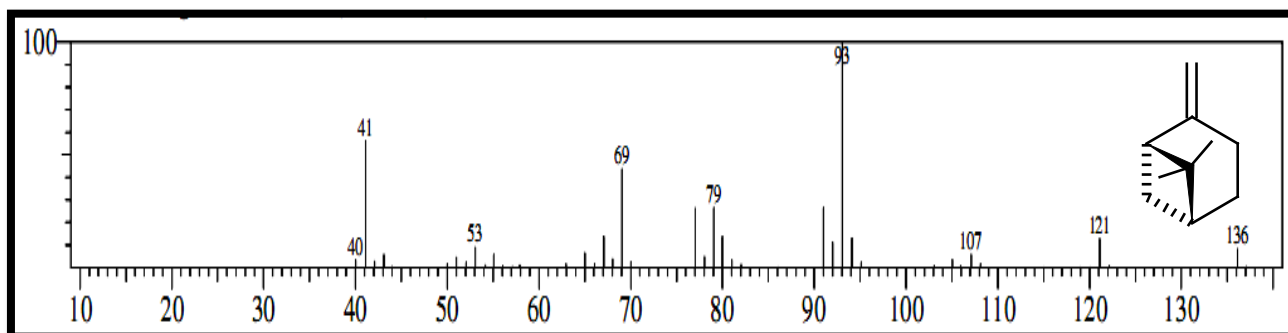


Figura 3.11 – Espectro de massa do  $\beta$ -pineno (181)

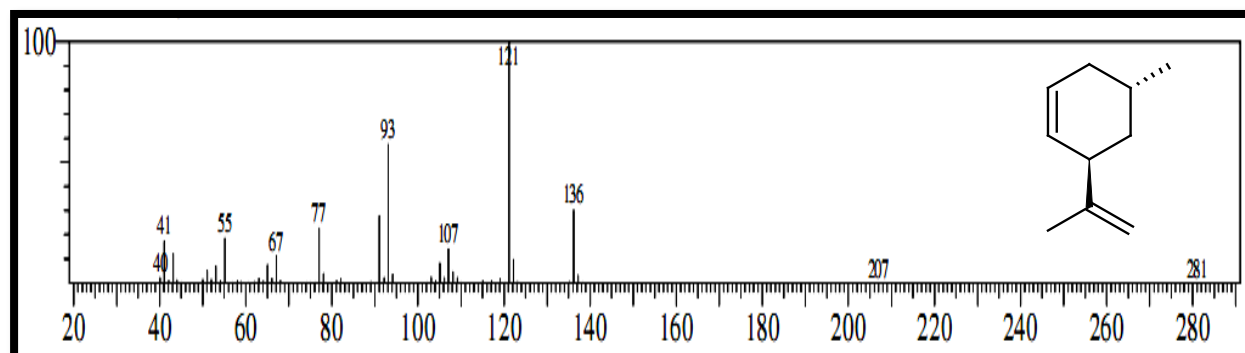


Figura 3.12 – Espectro de massa do *trans*-*m*-menta-2,8-dieno (214)

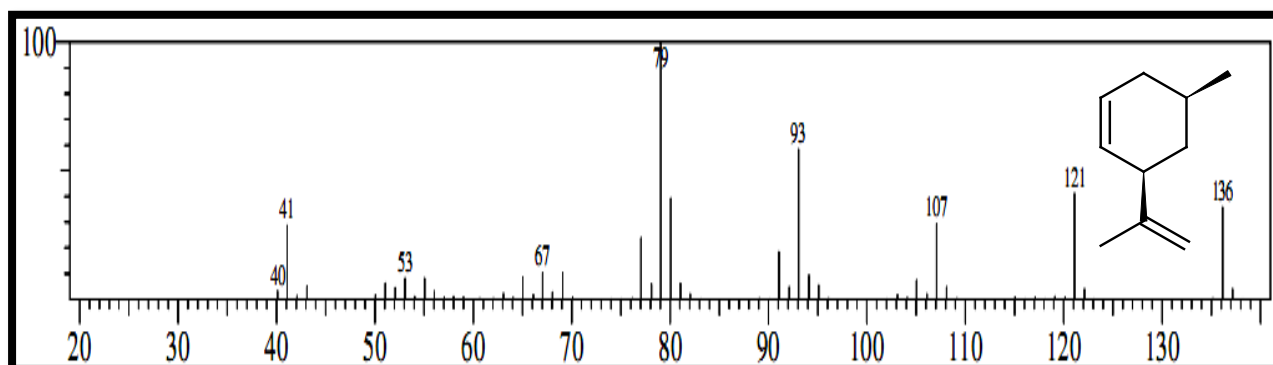


Figura 3.13 – Espectro de massa do *cis-m*-mentha-2,8-dieno (215)

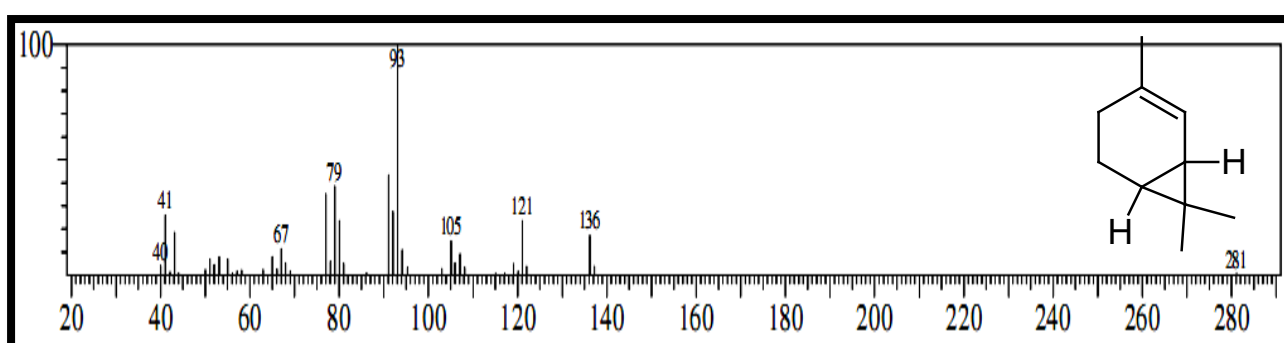


Figura 3.14 – Espectro de massa do 2- $\delta$ -careno (216)

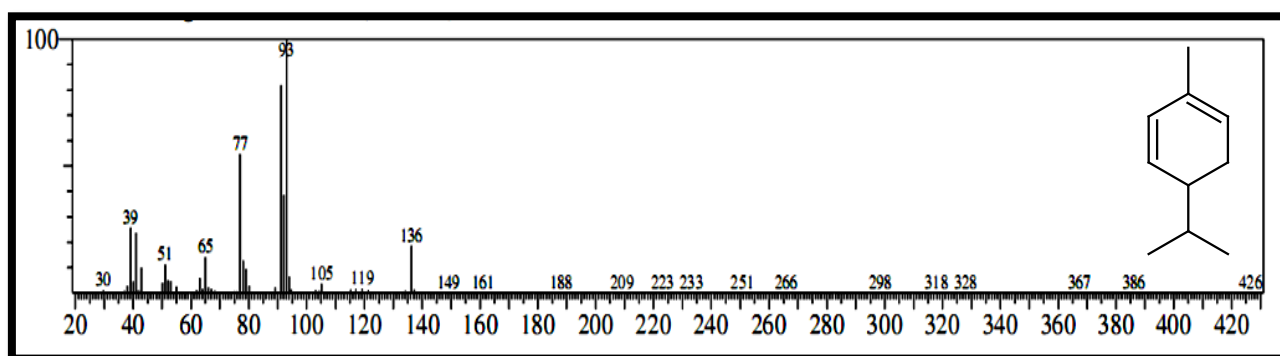


Figura 3.15 – Espectro de massa do  $\alpha$ -felandreno (217)

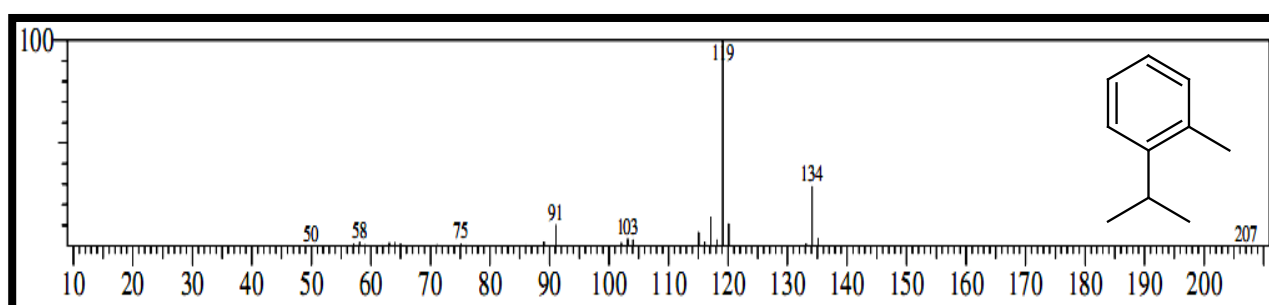


Figura 3.16 – Espectro de massa do *o*-cimeno (218)



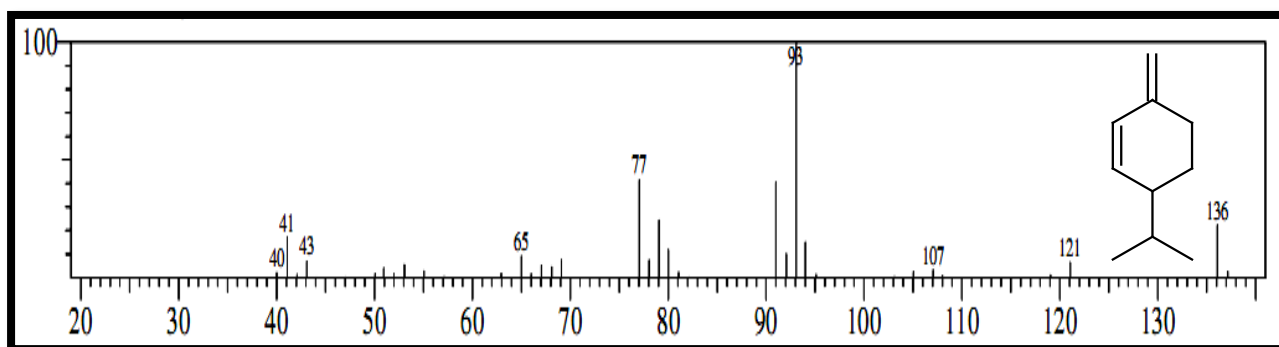


Figura 3.17 – Espectro de massa do  $\beta$ -felandreno (219)

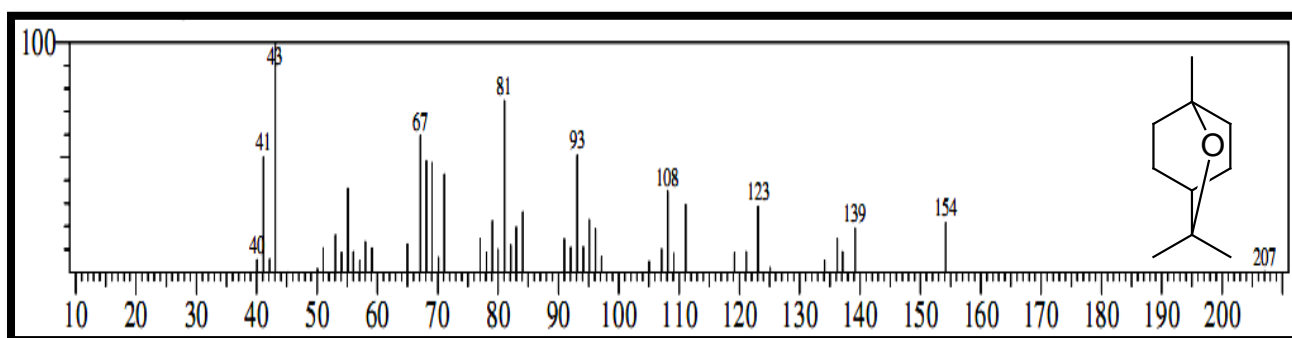


Figura 3.18 – Espectro de massa do 1,8-cineol (175)

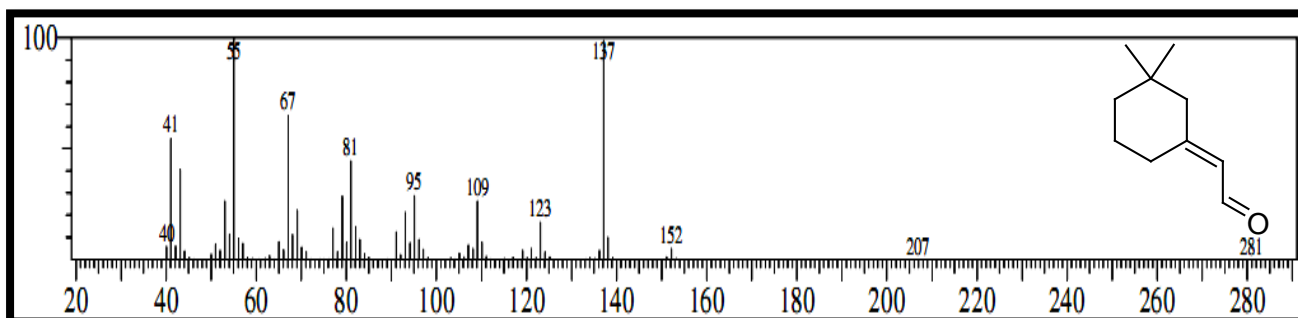


Figura 3.19 – Espectro de massa do (Z)-(3,3-dimetilciclohexilideno)-acetaldeído (220)

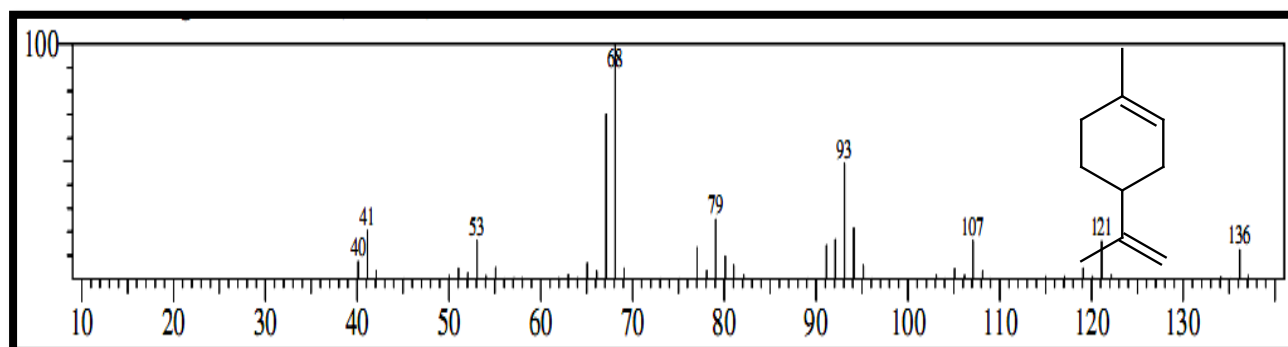


Figura 3.20 – Espectro de massa do limoneno (193)

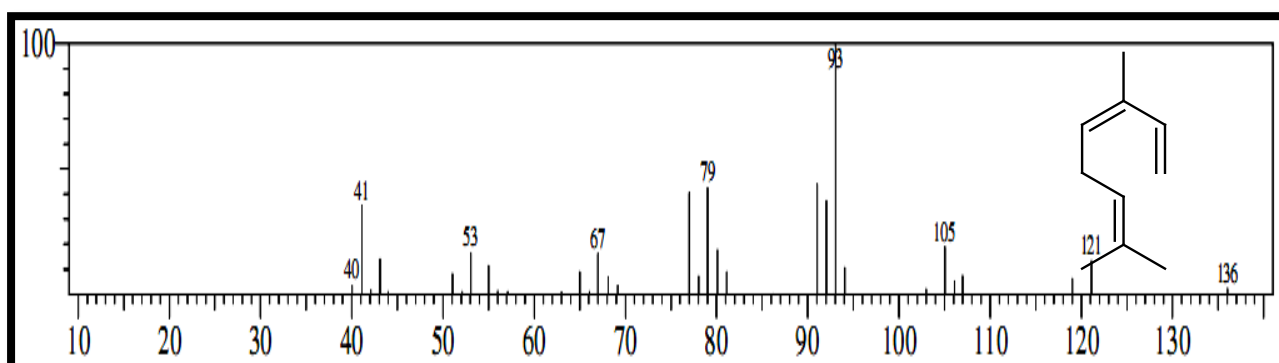


Figura 3.21 – Espectro de massa do (Z)-β-ocimeno (201)

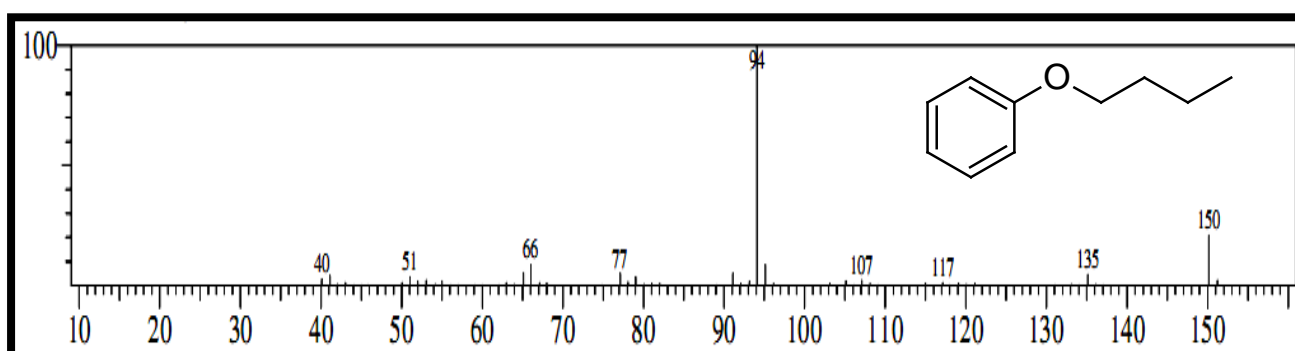


Figura 3.22 – Espectro de massa do butóxi-benzeno (221)

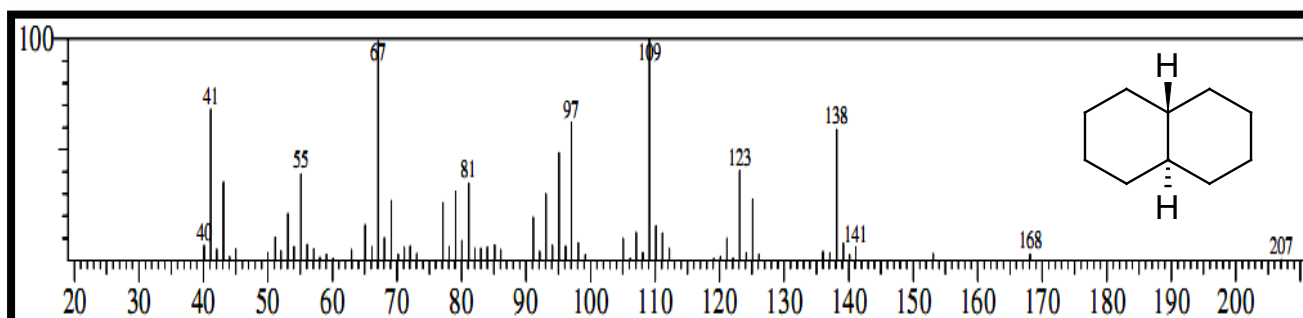


Figura 3.23 – Espectro de massa do *trans*-decahidro-naftaleno (210)

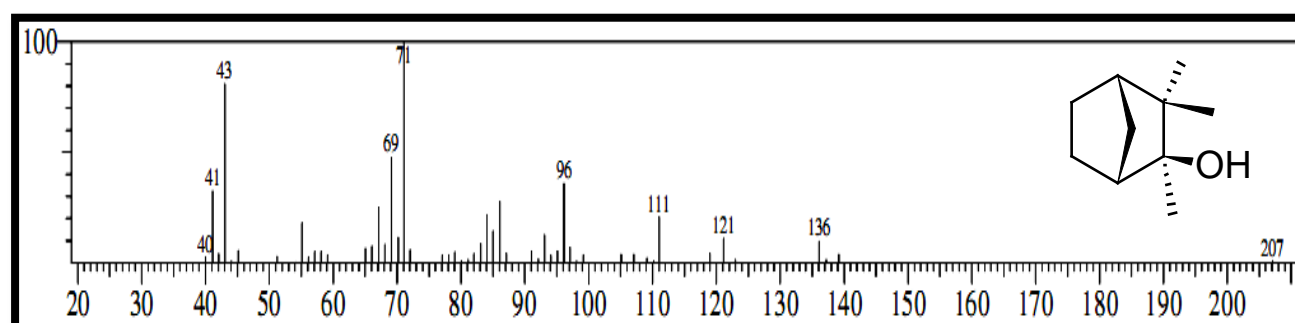


Figura 3.24 – Espectro de massa do canfenilanol (222)

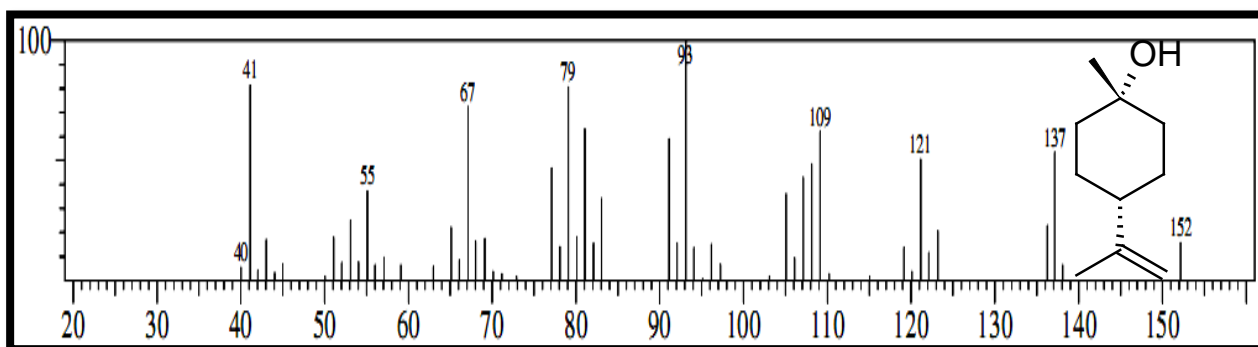


Figura 3.25 – Espectro de massa do *cis*- $\beta$ -terpineol (223)

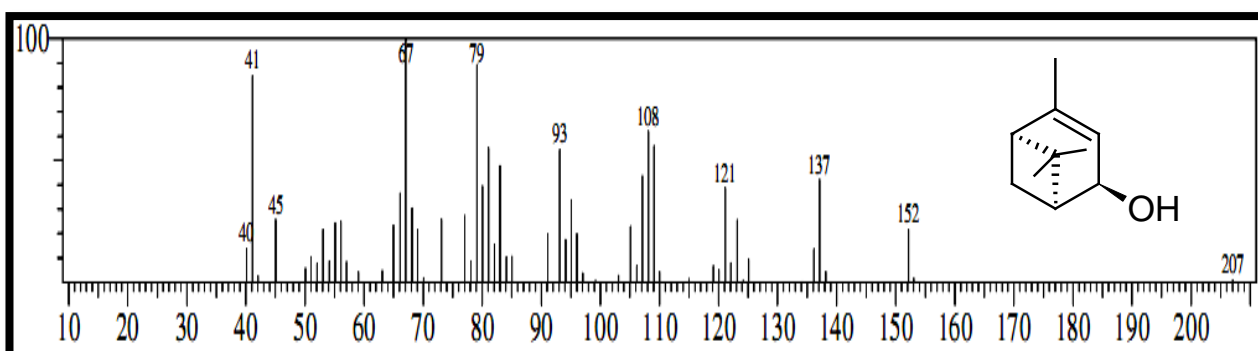


Figura 3.26 – Espectro de massa do *trans*-verbenol (224)

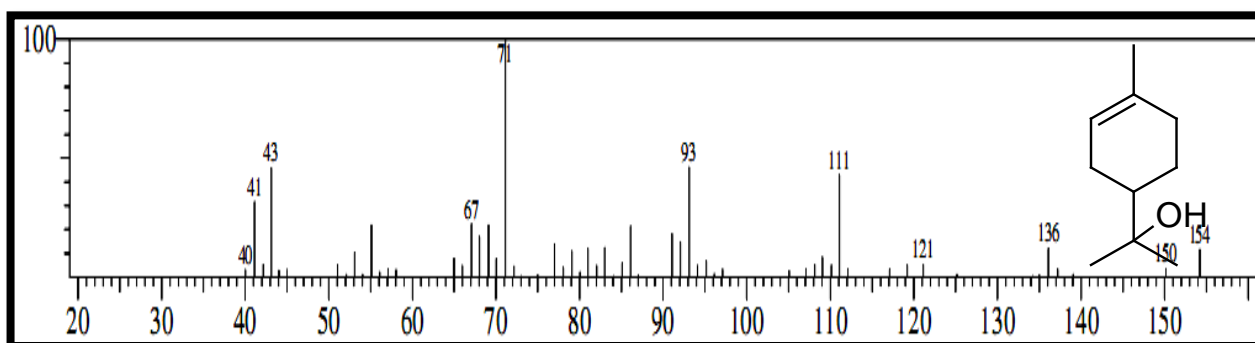


Figura 3.27 – Espectro de massa do terpine-4-ol (182)

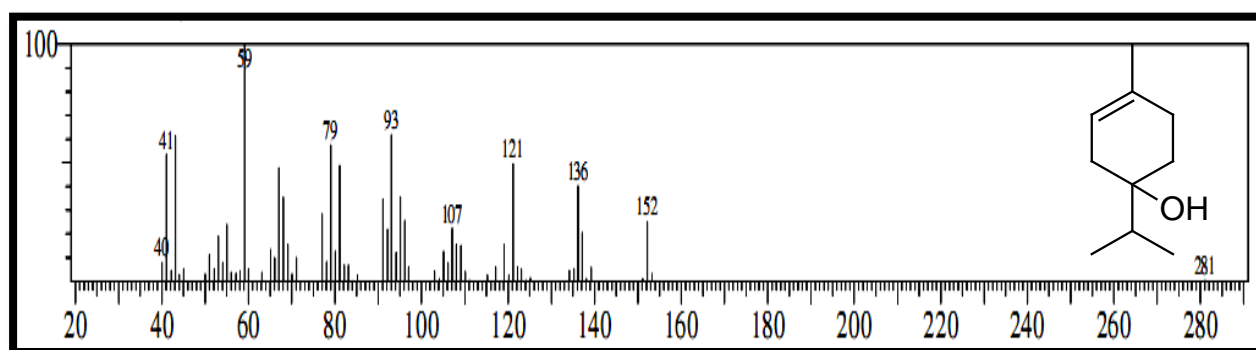


Figura 3.28 – Espectro de massa do  $\alpha$ -terpineol (184)

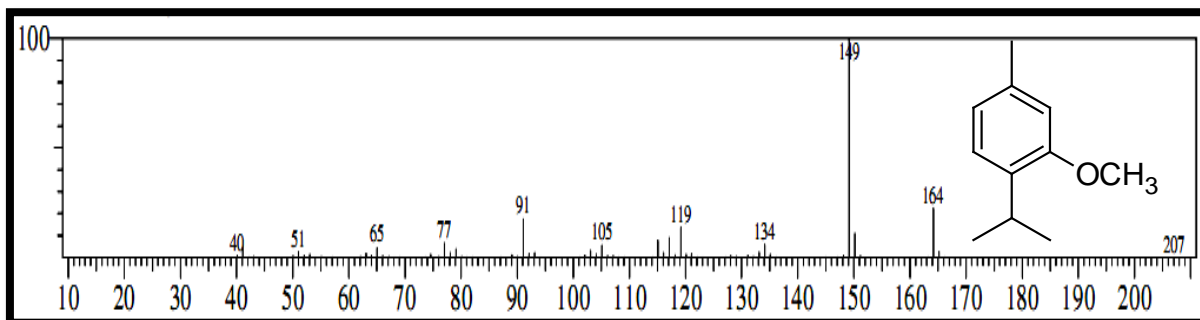


Figura 3.29 – Espectro de massa do timol metil éter (225)

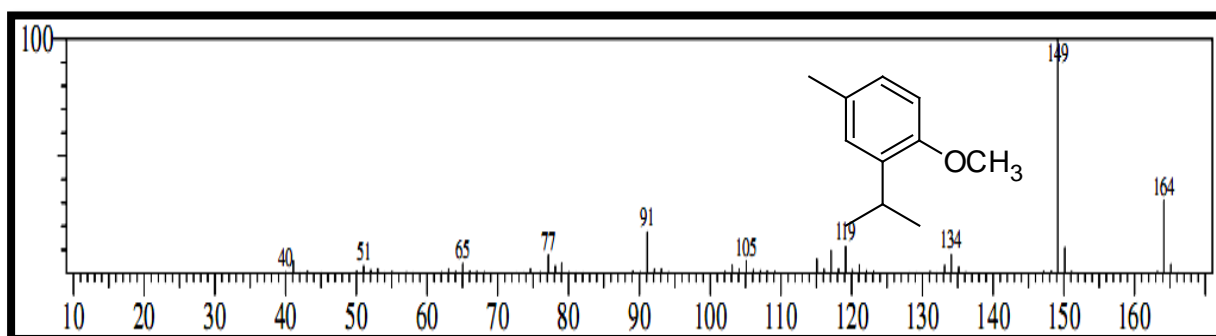


Figura 3.30 – Espectro de massa do isotimol metil éter (226)

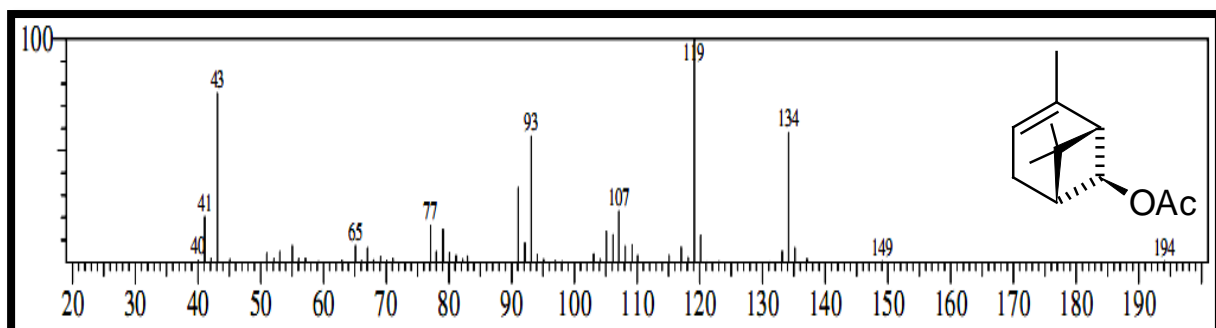


Figura 3.31 – Espectro de massa do *trans*-crisantenil acetato (227)

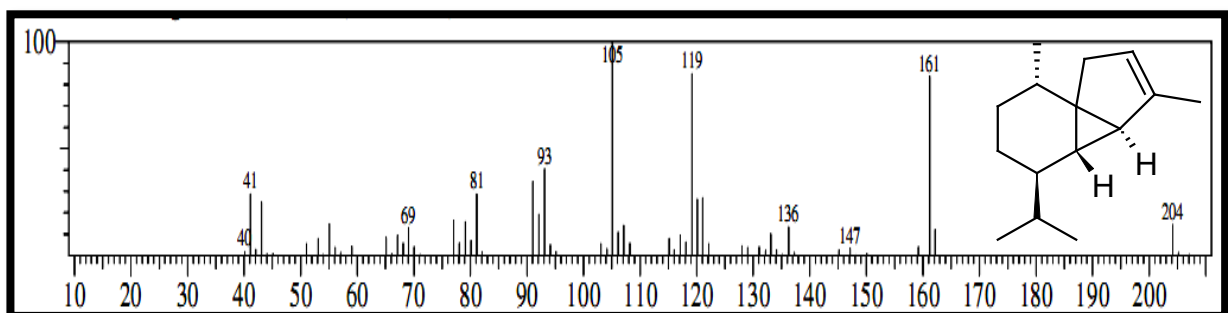


Figura 3.32 – Espectro de massa do  $\alpha$ -cubebeno (228)

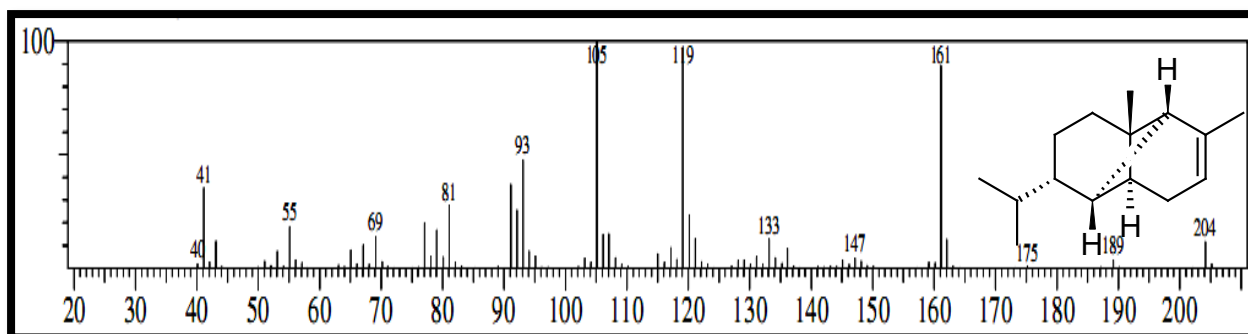


Figura 3.33 – Espectro de massa do  $\alpha$ -copaeno (187)

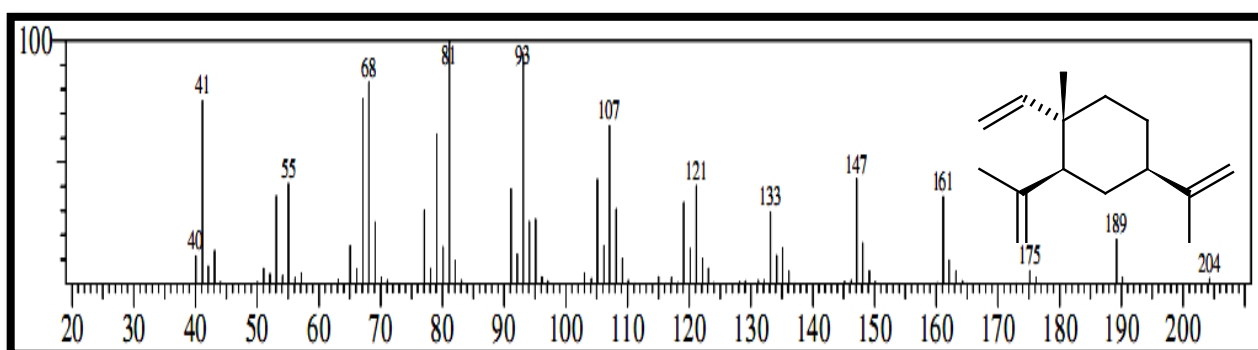


Figura 3.34 – Espectro de massa do  $\beta$ -elemeno (190)

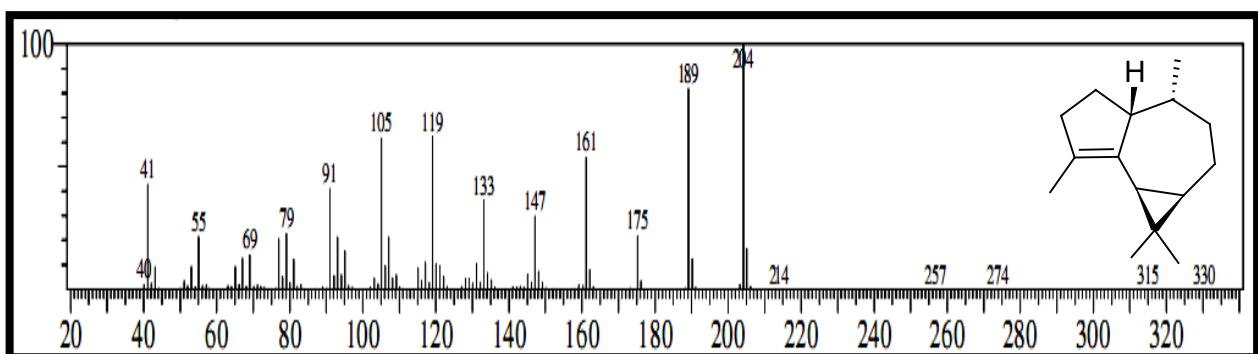


Figura 3.35 – Espectro de massa do  $\alpha$ -gurjuneno (205)

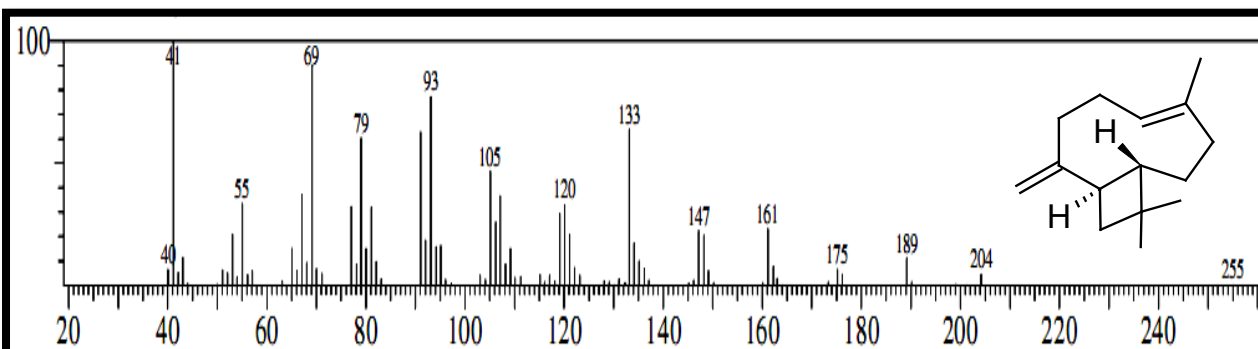


Figura 3.36 – Espectro de massa do  $\beta$ -cariofileno (188)

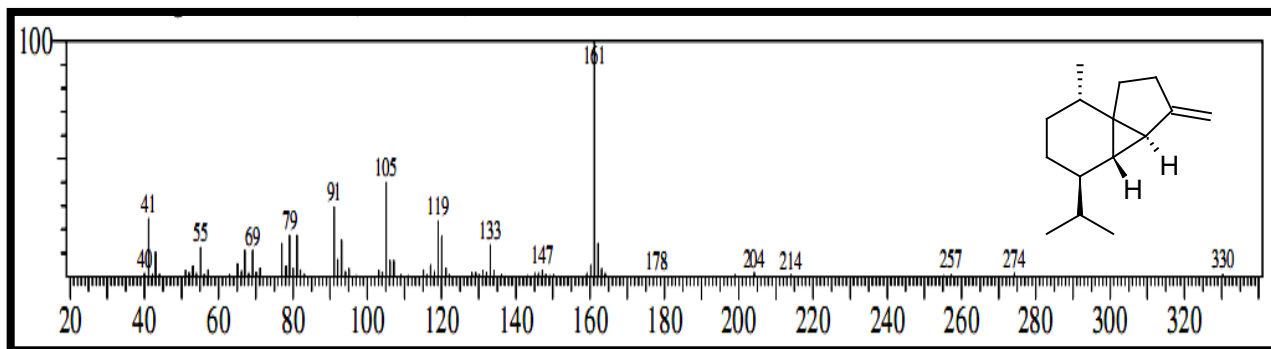


Figura 3.37 – Espectro de massa do  $\beta$ -cubebeno (229)

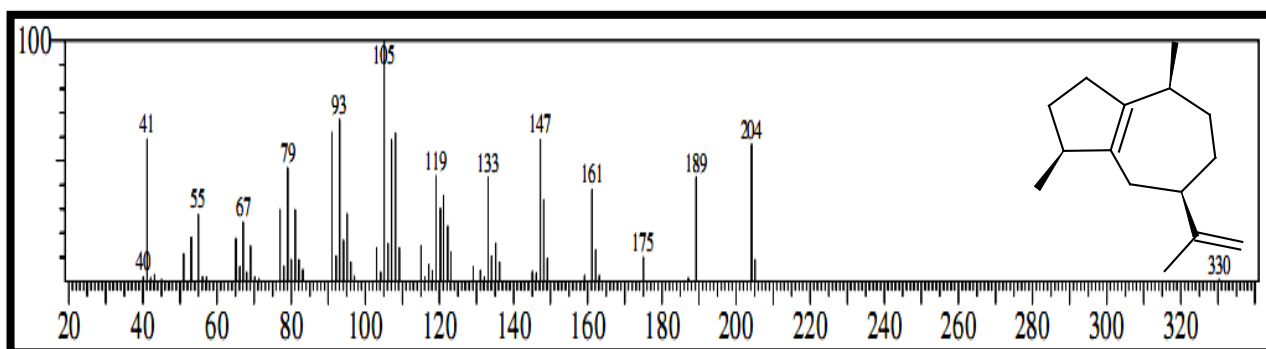


Figura 3.38 – Espectro de massa do  $\alpha$ -guaieno (230)

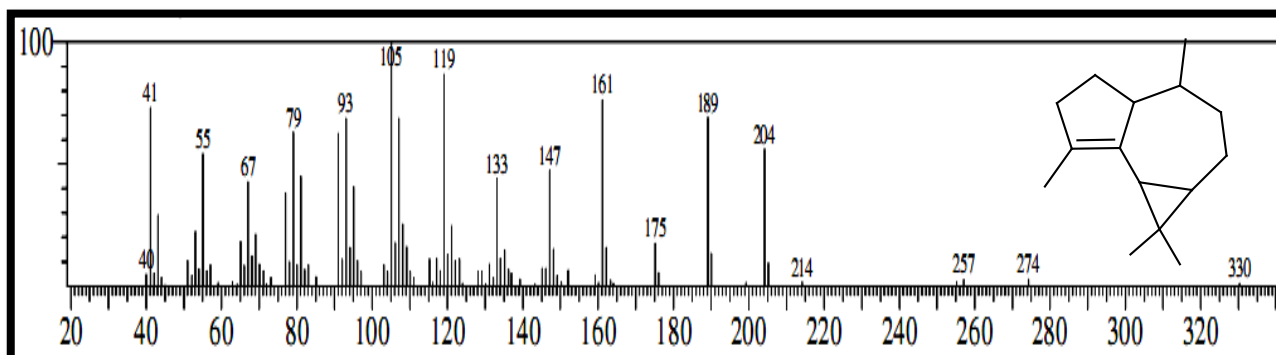


Figura 3.39 – Espectro de massa do eremofileno (231)

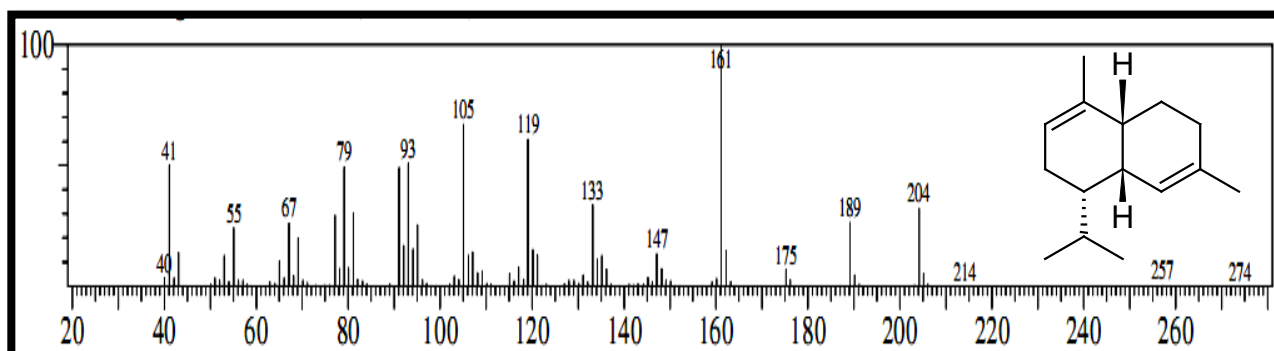


Figura 3.40 – Espectro de massa do  $\alpha$ -amorfeno (232)

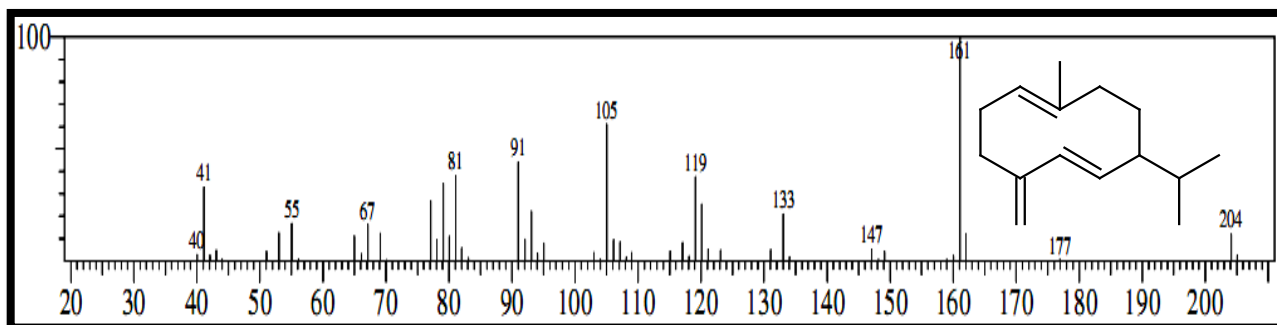


Figura 3.41 – Espectro de massa do germacreno D (192)

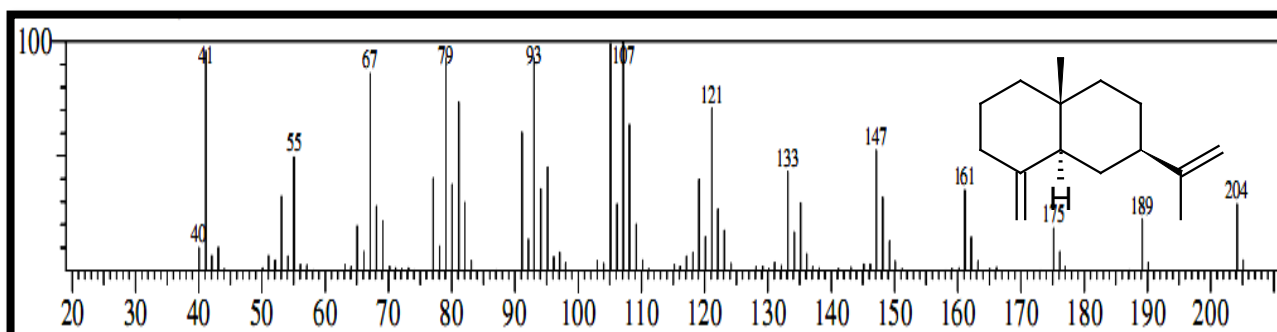


Figura 3.42 – Espectro de massa do  $\beta$ -selineno (233)

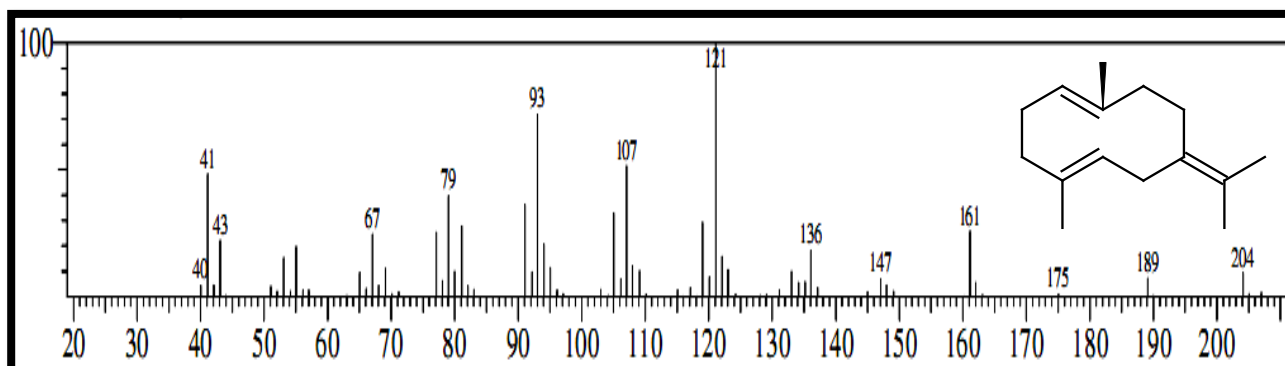


Figura 3.43 – Espectro de massa do germacreno B (234)

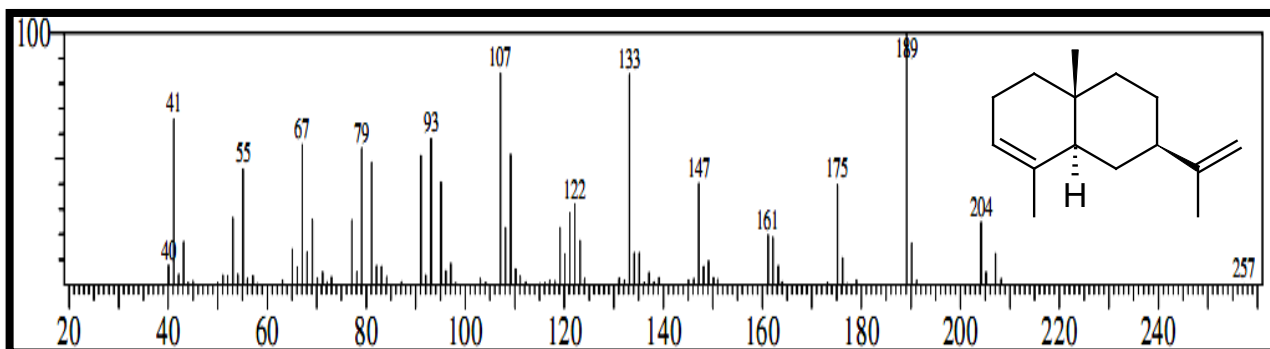


Figura 3.44 – Espectro de massa do  $\alpha$ -selineno (235)

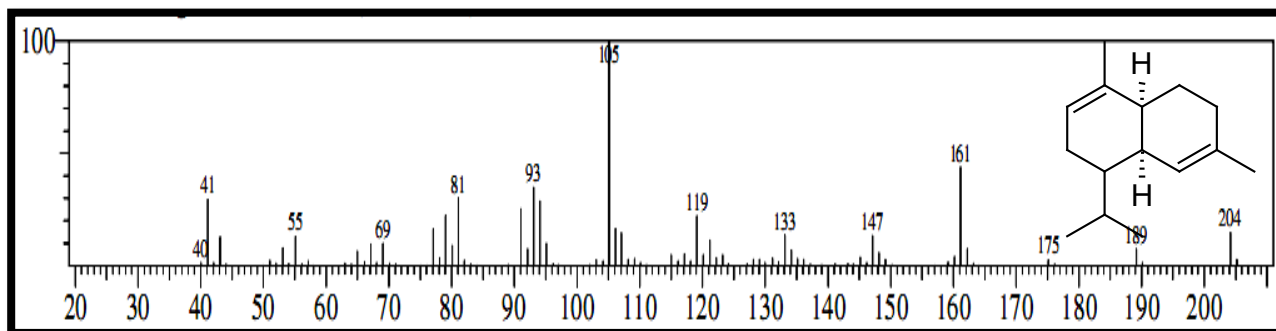


Figura 3.45 – Espectro de massa do  $\alpha$ -muroleno (236)

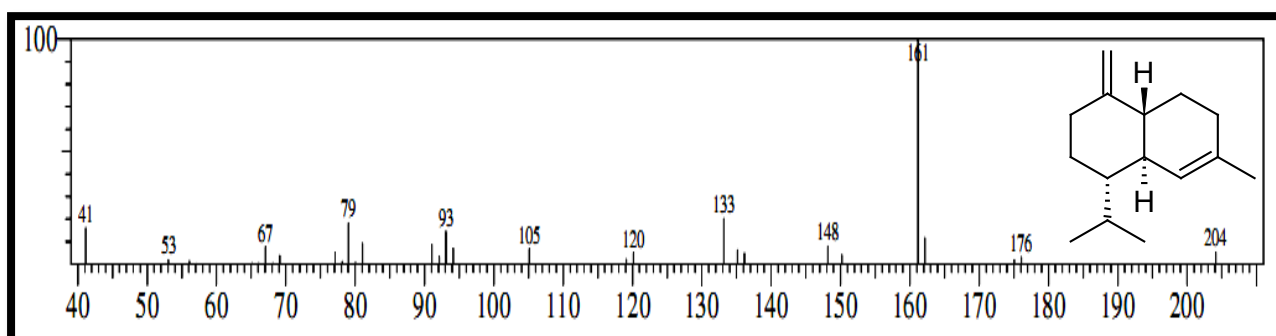


Figura 3.46 – Espectro de massa do  $\gamma$ -cadineno (237)

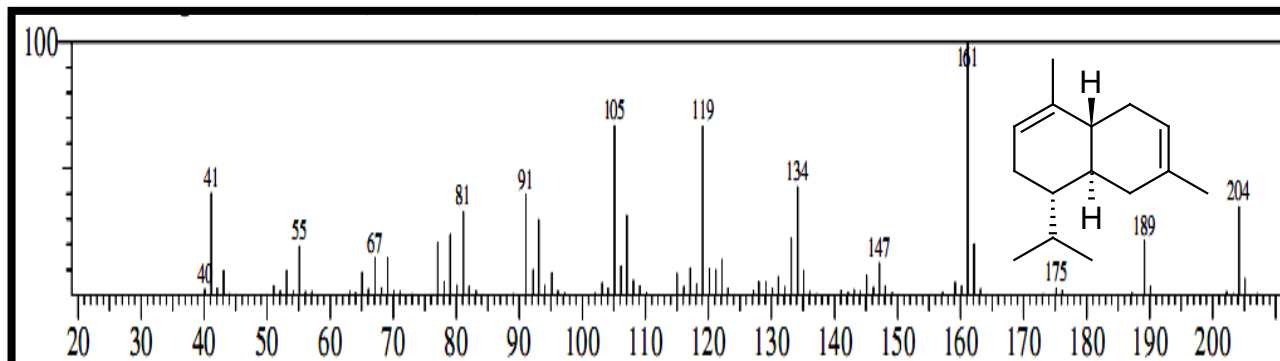


Figura 3.47 – Espectro de massa do  $\beta$ -cadineno (238)

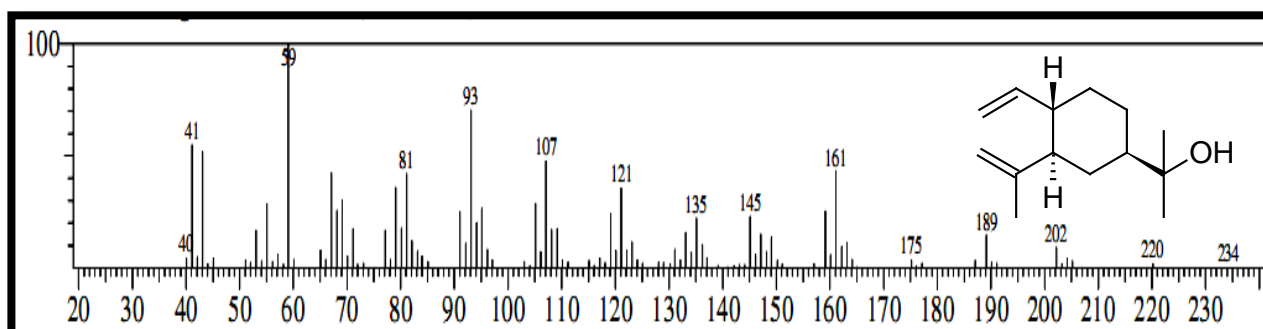


Figura 3.48 – Espectro de massa do elemol (239)



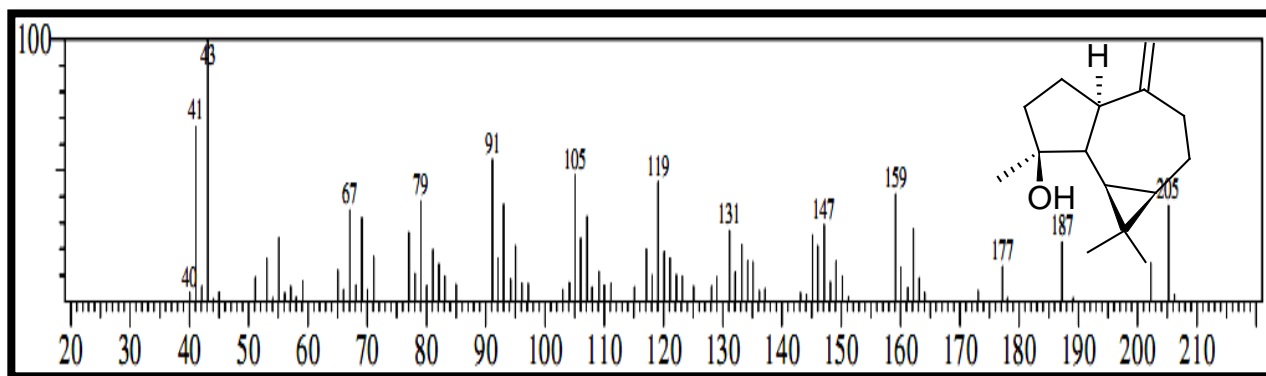


Figura 3.49 – Espectro de massa do spatulenol (208)

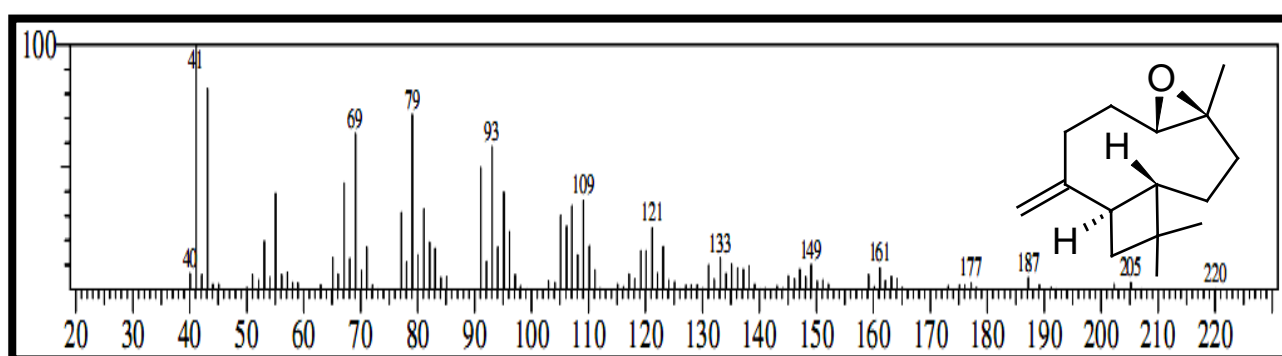


Figura 3.50 – Espectro de massa do óxido de cariofileno (209)

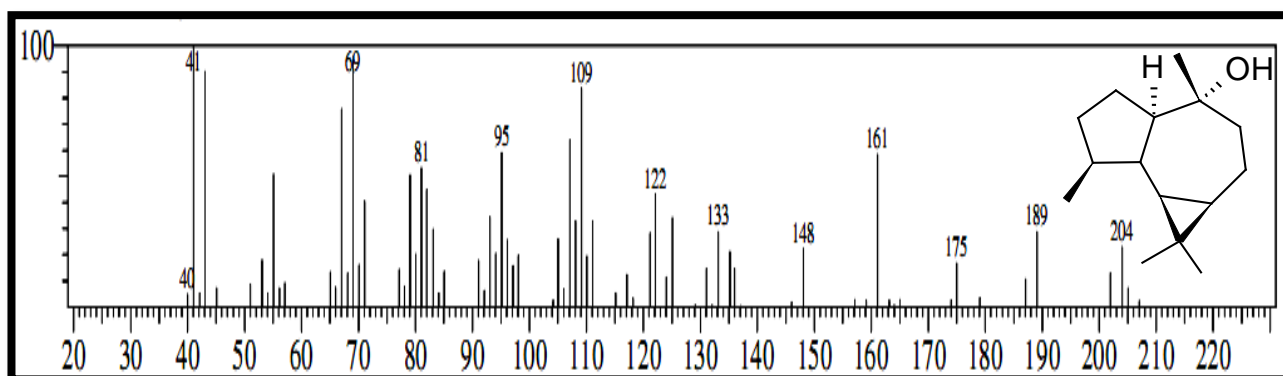


Figura 3.51 – Espectro de massa do globulol (240)

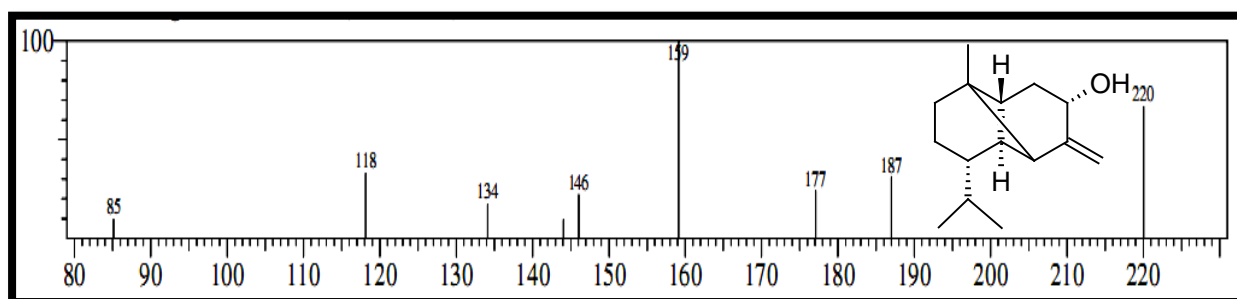


Figura 3.52 – Espectro de massa do  $\beta$ -copaen-4- $\alpha$ -ol (241)

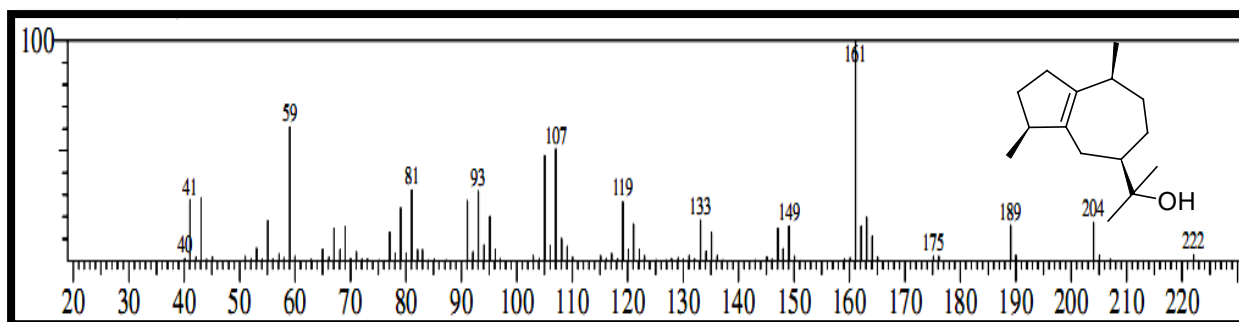


Figura 3.53 – Espectro de massa do guaiol (242)

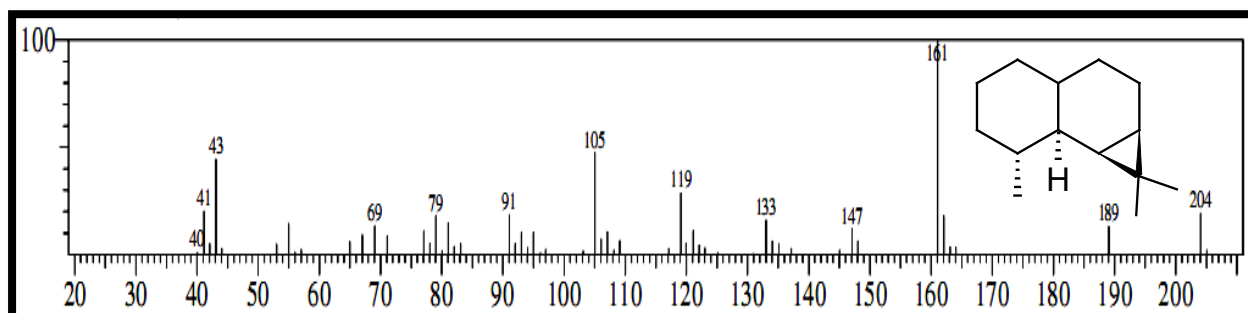


Figura 3.54 – Espectro de massa do  $\beta$ -gurjuneno (243)

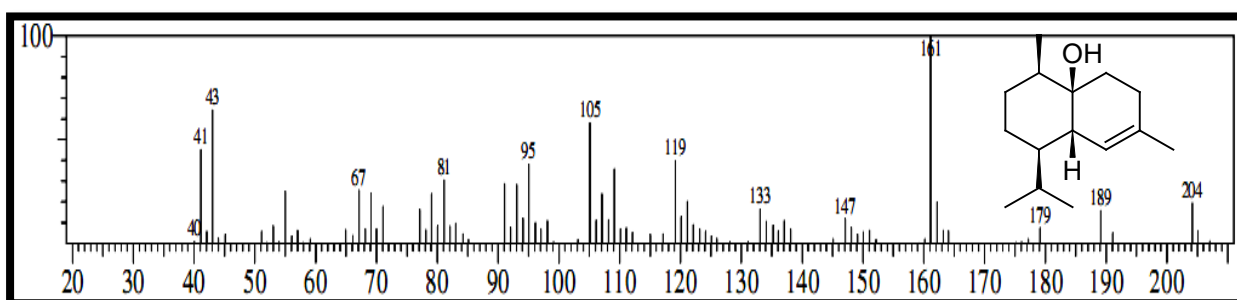


Figura 3.55 – Espectro de massa do 1,10-di-*epi*-cubenol (244)

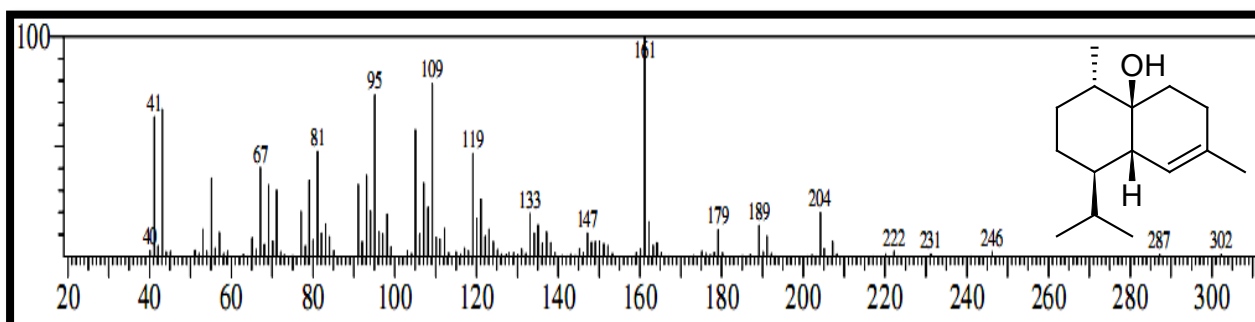


Figura 3.56 – Espectro de massa do 1-*epi*-cubenol (245)

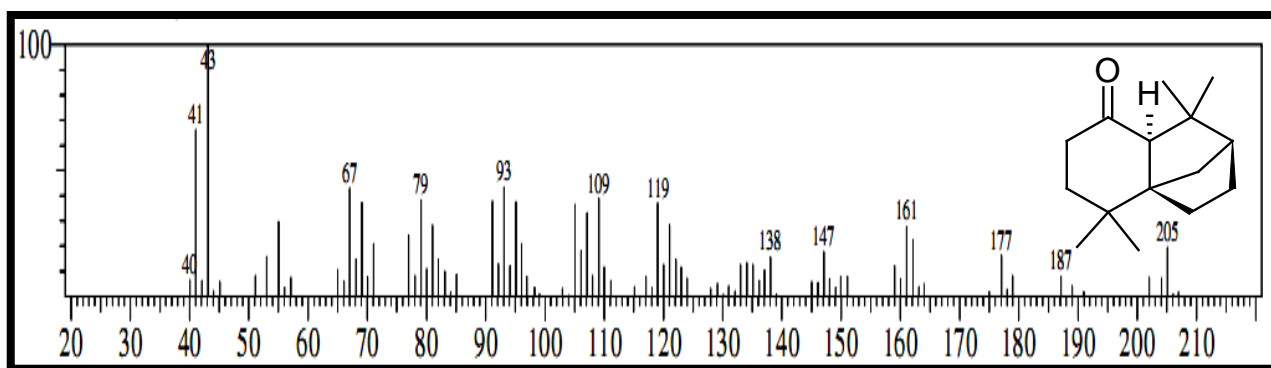


Figura 3.57 – Espectro de massa do *trans*-isolongifolanona (246)

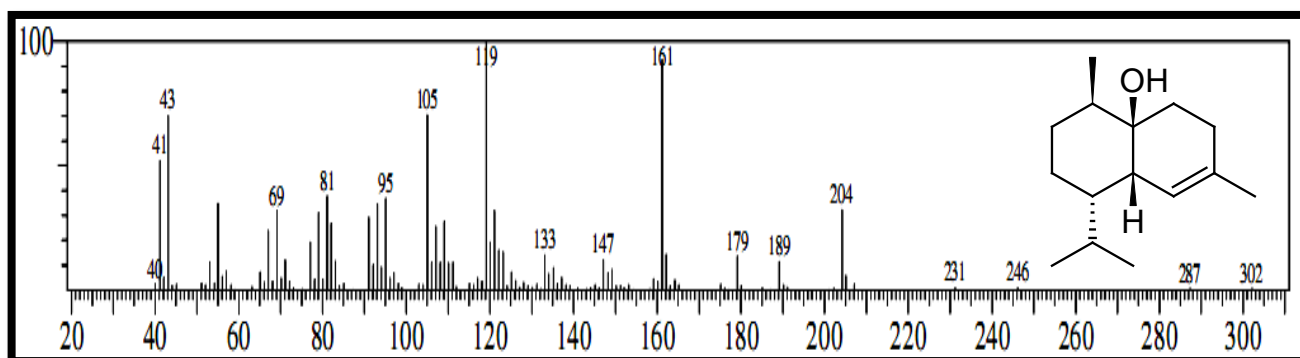


Figura 3.58 – Espectro de massa do cubenol (206)

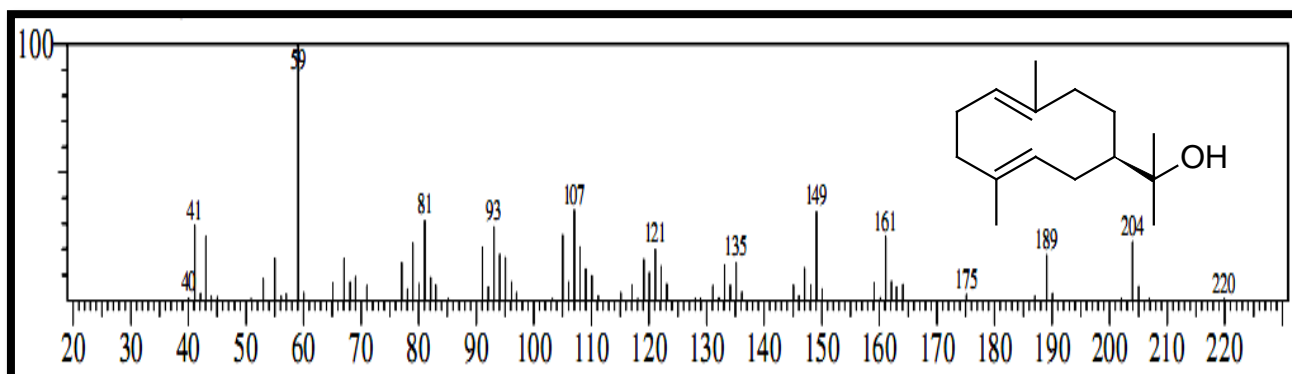


Figura 3.59 – Espectro de massa do allohediciariol (247)

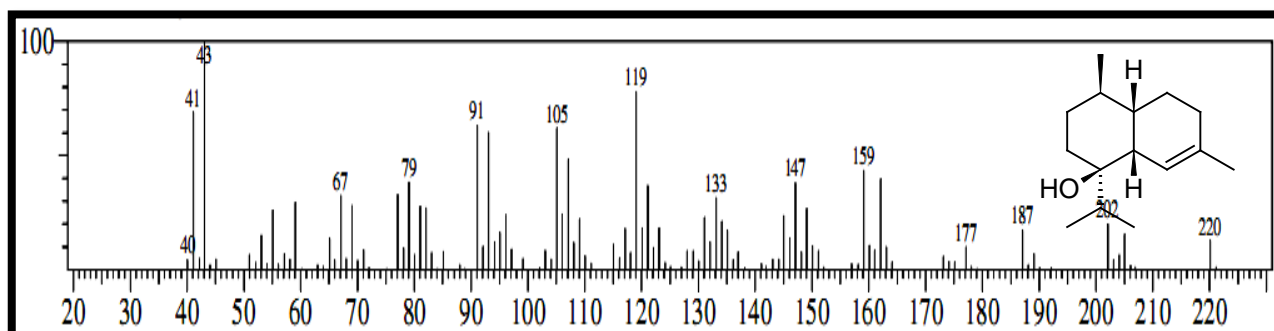


Figura 3.60 – Espectro de massa do cadin-4-en-7-ol (248)

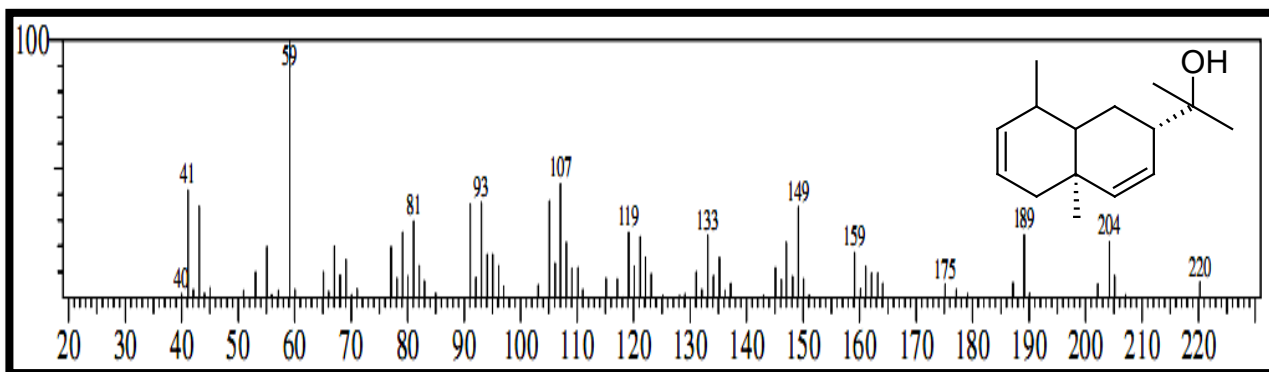


Figura 3.61 – Espectro de massa do  $\alpha$ -eudesmol (249)

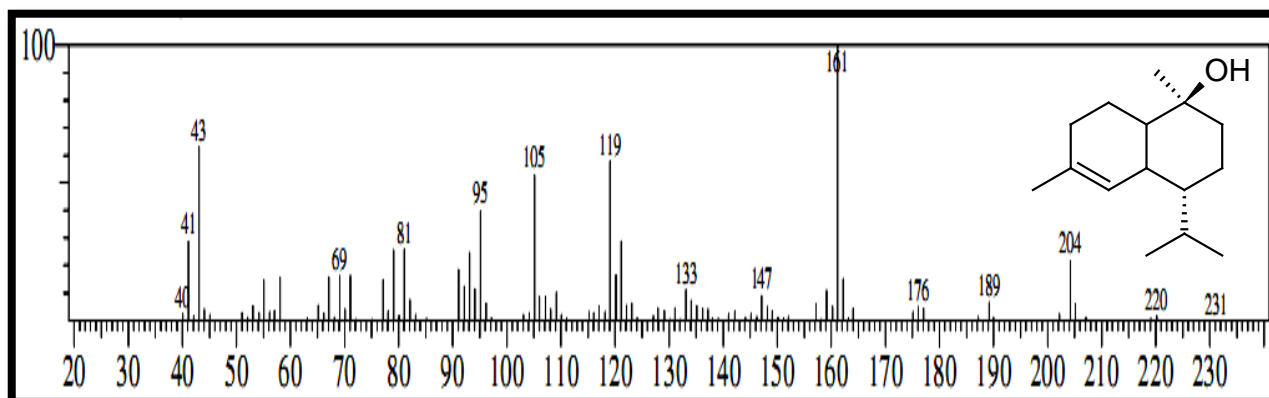


Figura 3.62 – Espectro de massa do  $\delta$ -cadinol (250)

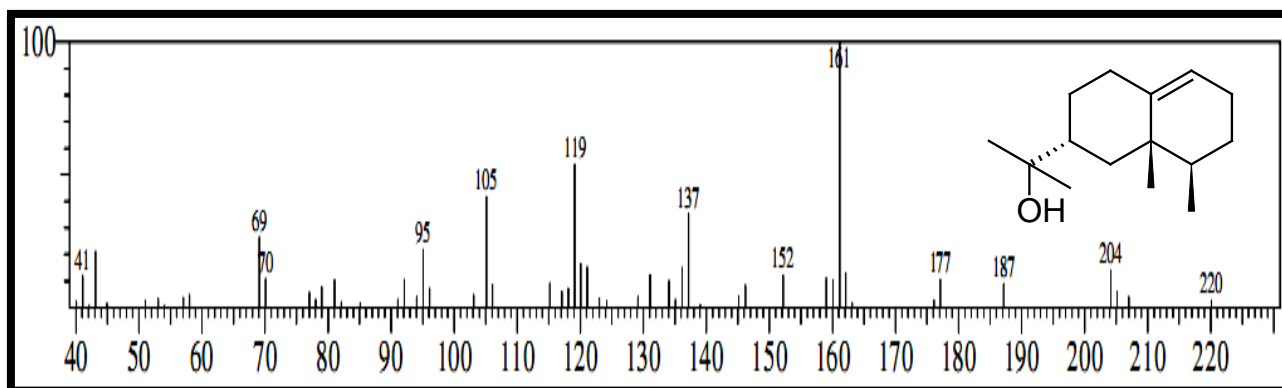


Figura 3.63 – Espectro de massa do valeranol (251)

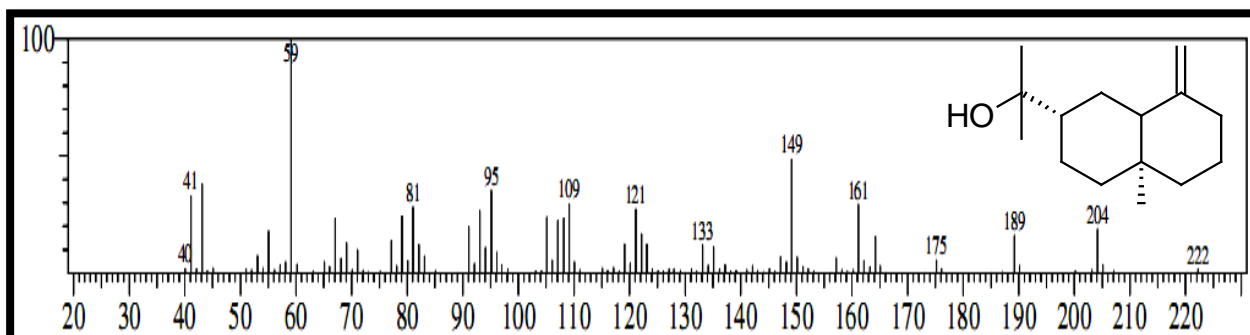


Figura 3.64 – Espectro de massa do  $\beta$ -epi-eudesmol (252)

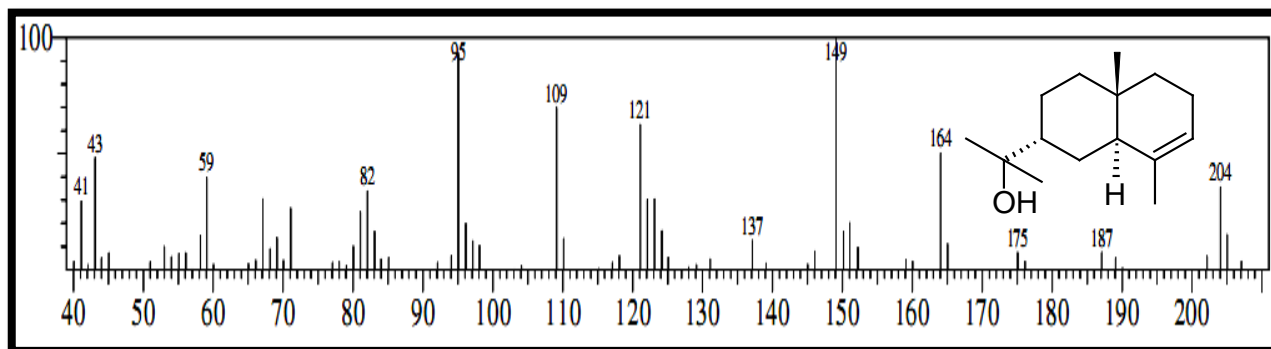


Figura 3.65 – Espectro de massa do 7-*epi*- $\alpha$ -eudesmol (253)

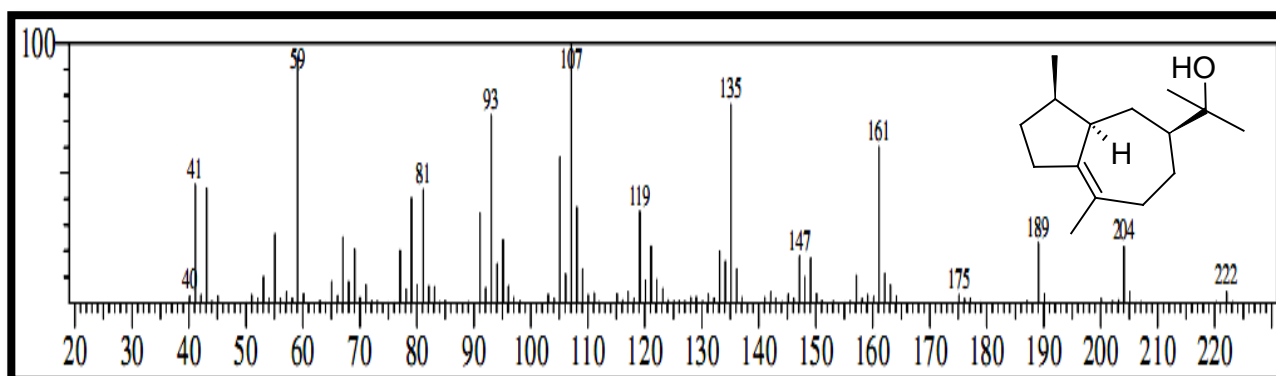


Figura 3.66 – Espectro de massa do bulnesol (254)

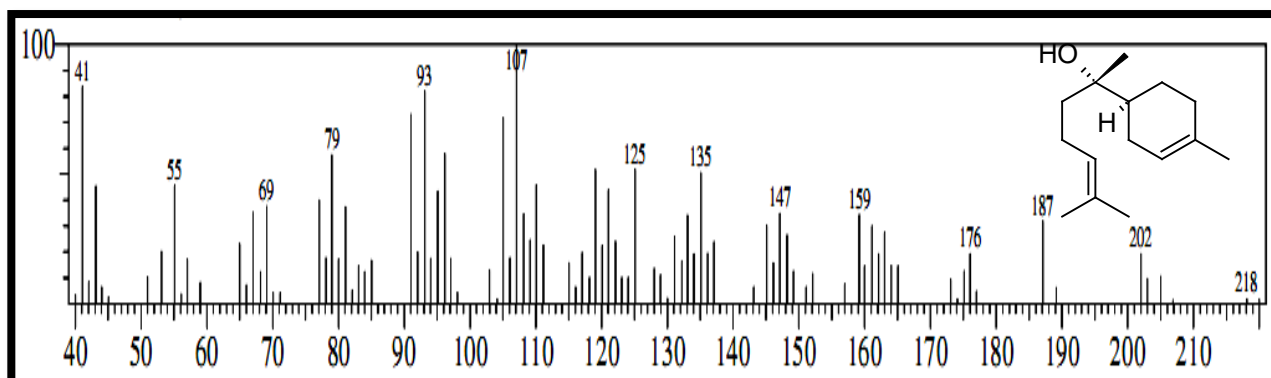


Figura 3.67 – Espectro de massa do  $\alpha$ -bisabolol (255)

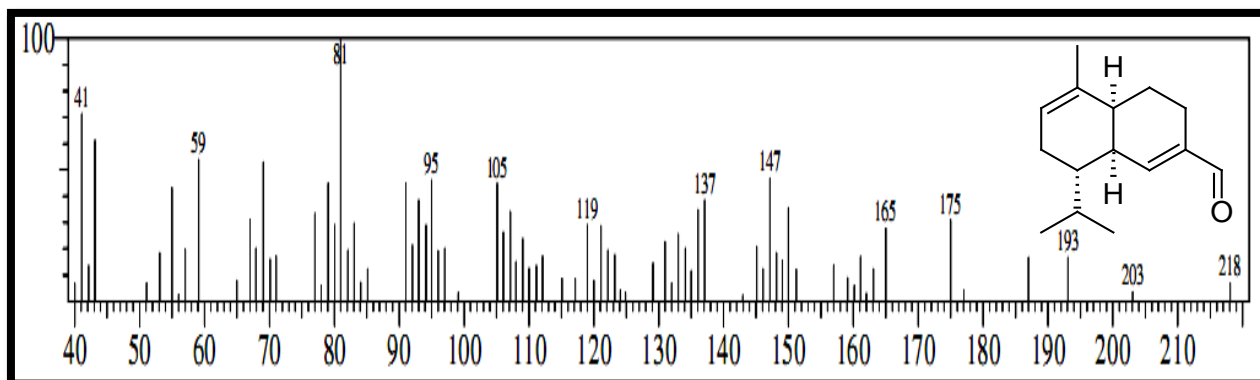
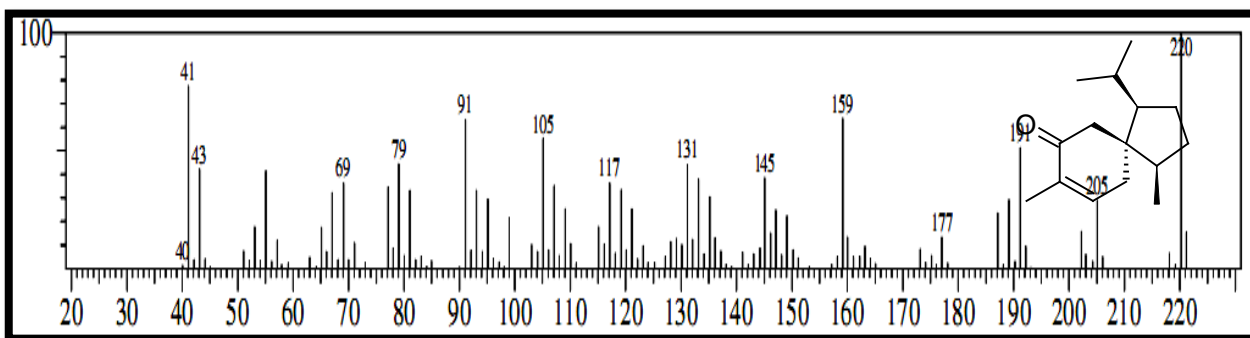
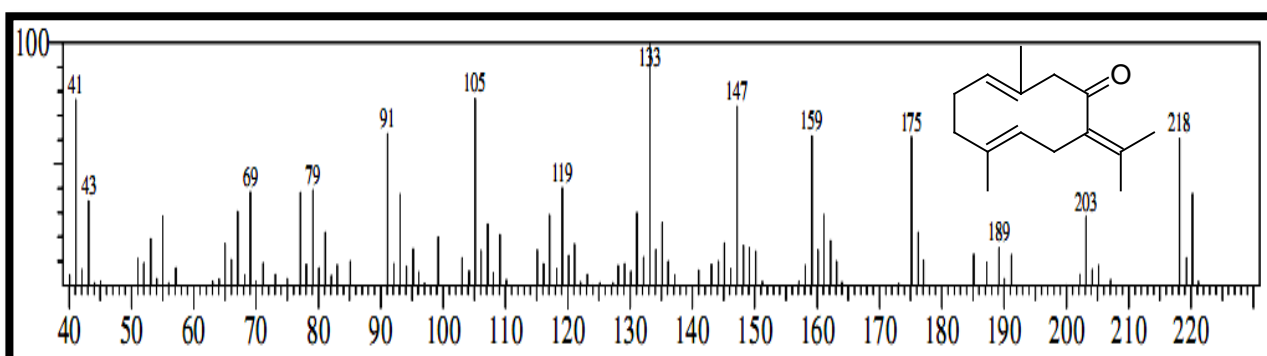


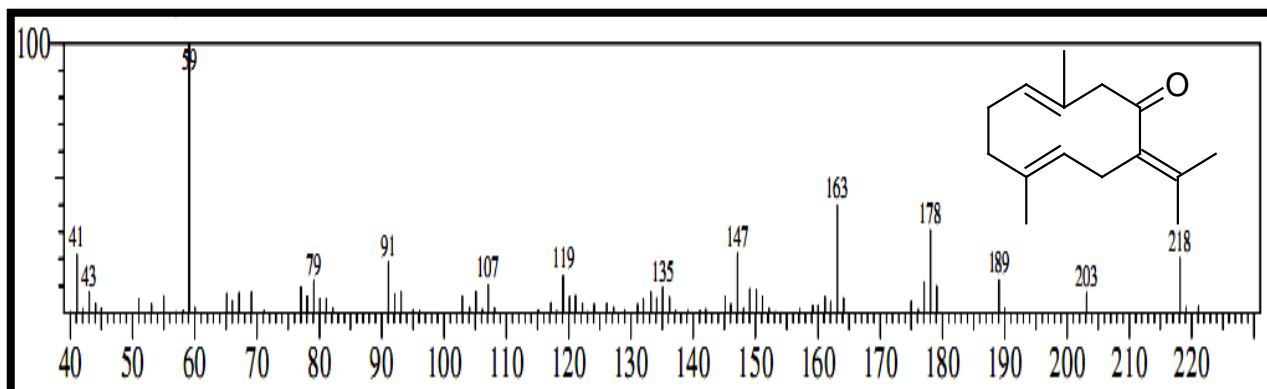
Figura 3.68 – Espectro de massa do 14-oxi- $\alpha$ -muuroleno (256)



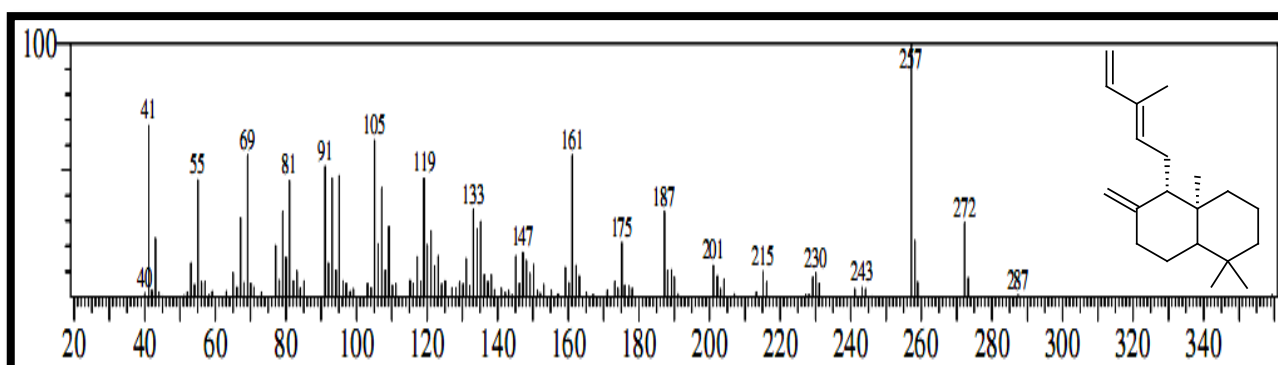
**Figura 3.69 – Espectro de massa do acorenona (257)**



**Figura 3.70 – Espectro de massa do germacrona (258)**



**Figura 3.71 – Espectro de massa do  $\alpha$ -chenopodiol (259)**



**Figura 3.72 – Espectro de massa do biformeno (260)**

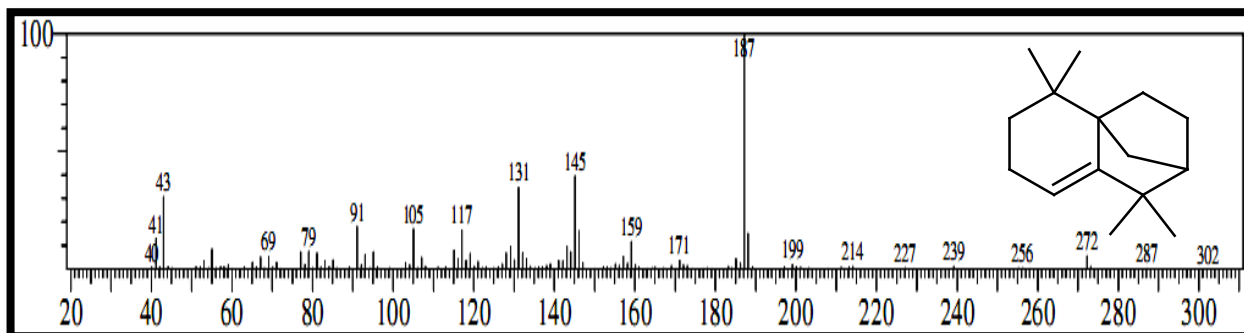


Figura 3.73 – Espectro de massa do ciclo-isolongifoleno (261)

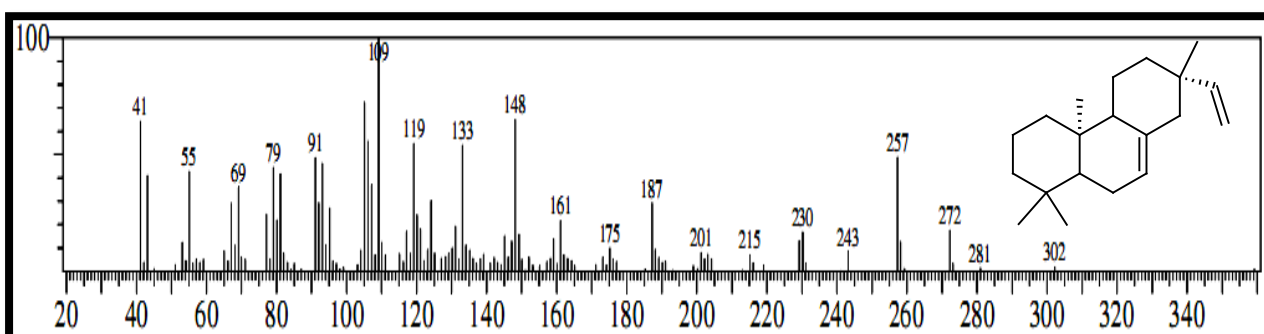


Figura 3.74 – Espectro de massa do isopimaradieno (262)

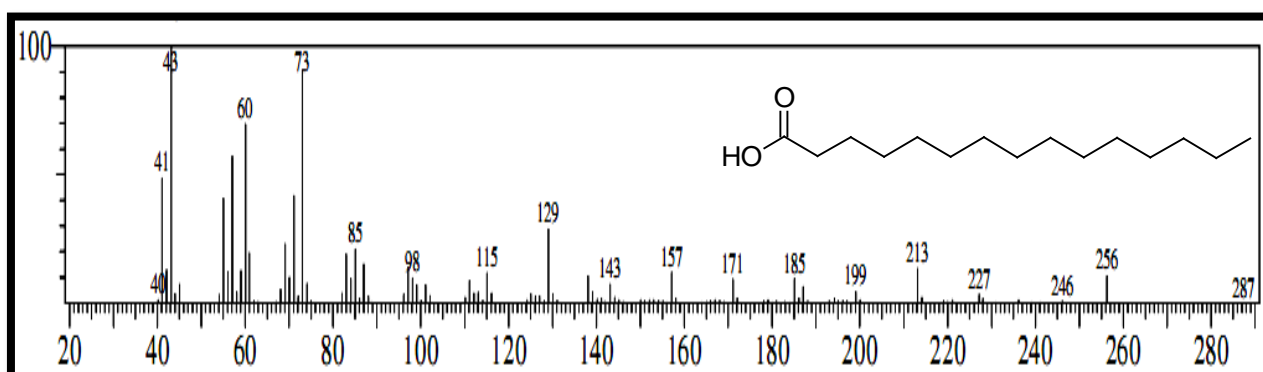


Figura 3.75 – Espectro de massa do ácido hexadecanóico (263)

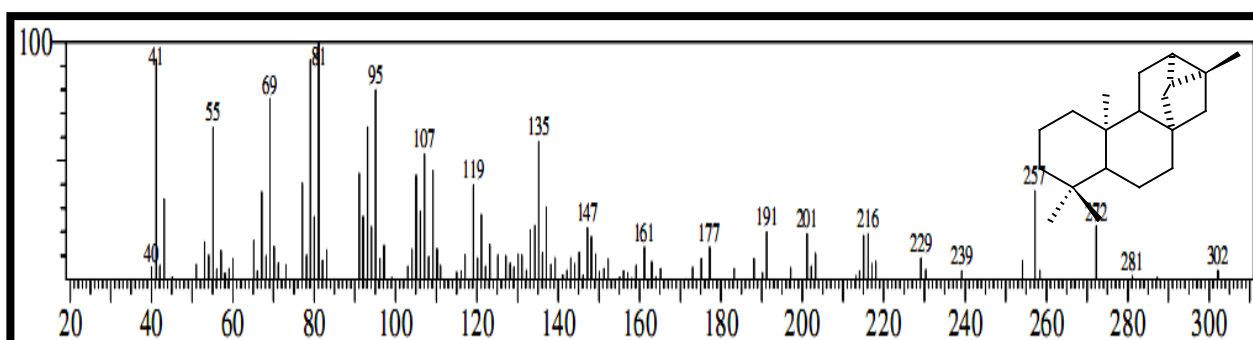


Figura 3.76 – Espectro de massa do traquilobano (264)

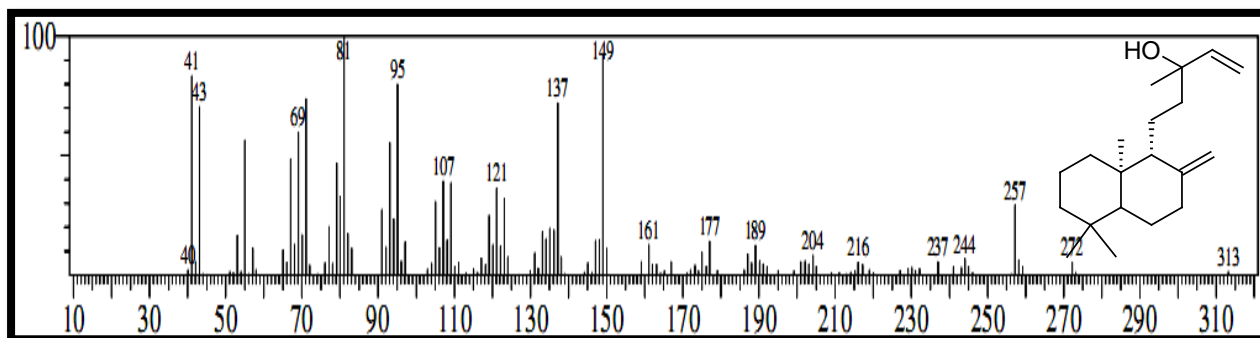


Figura 3.77 – Espectro de massa do manool (265)

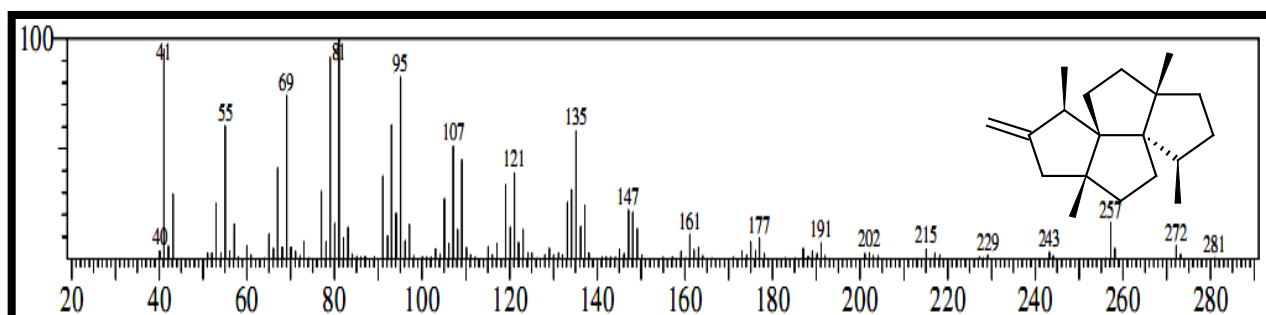


Figura 3.78 – Espectro de massa do totareno (266)

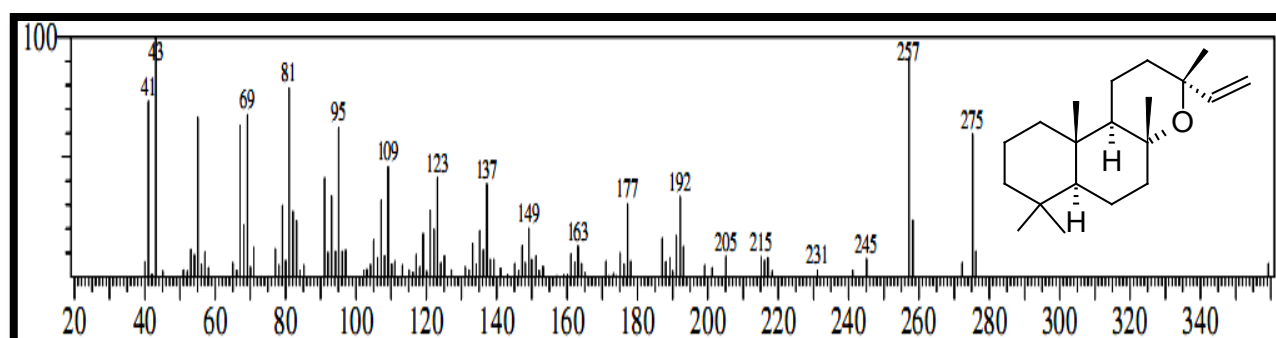


Figura 3.79 – Espectro de massa do óxido de manool (267)

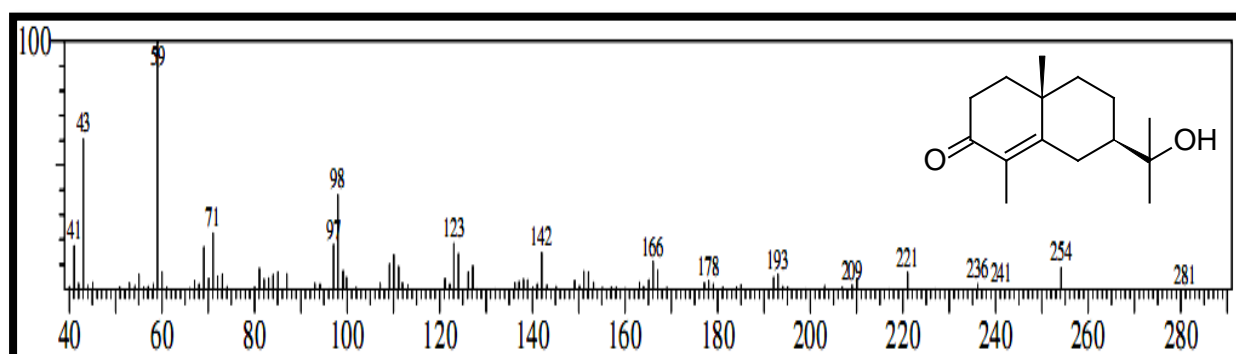


Figura 3.80 – Espectro de massa do carissona (268)



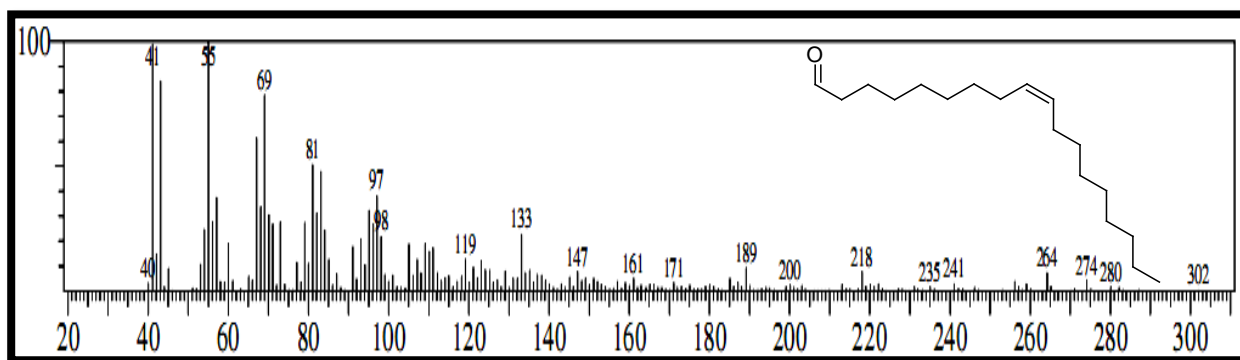


Figura 3.81 – Espectro de massa do olealdeído (269)

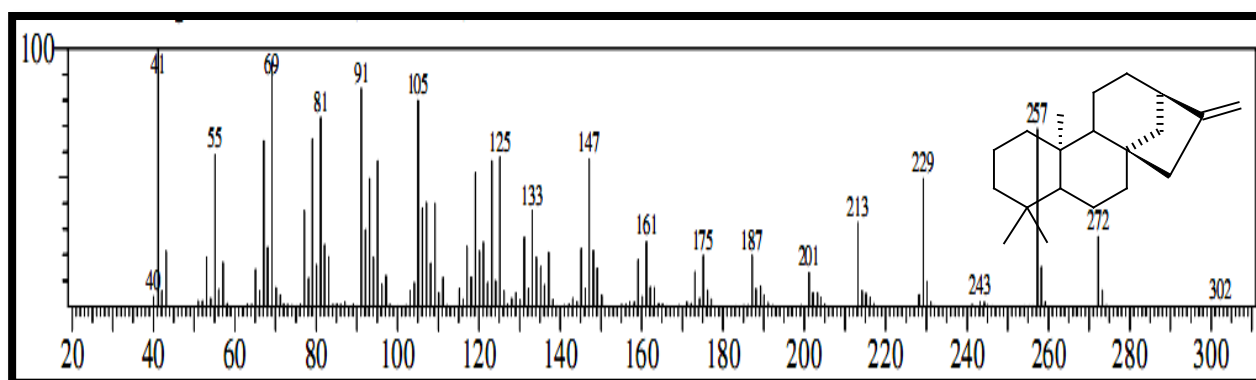


Figura 3.82 – Espectro de massa do caur-16-eno (270)

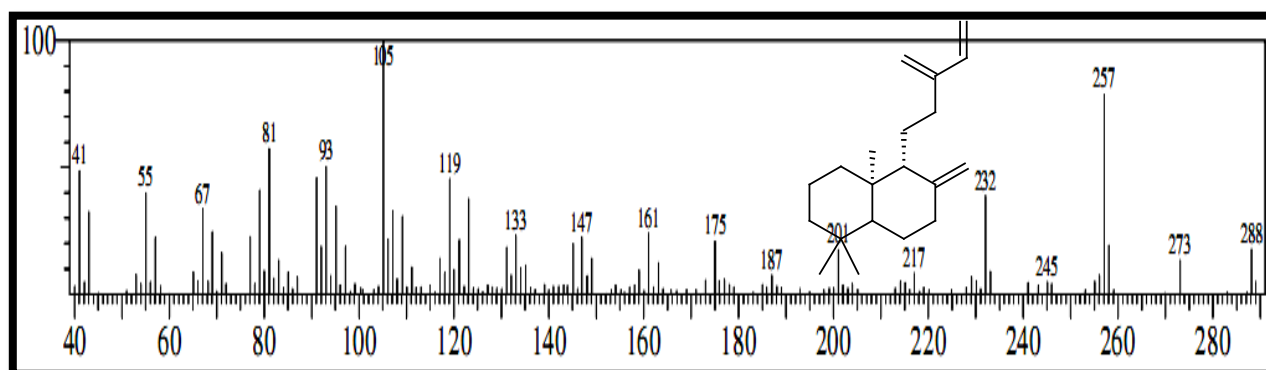


Figura 3.83 – Espectro de massa do esclareno (271)



**CAPÍTULO**

**4**

**DETERMINAÇÃO  
ESTRUTURAL**

## 4. DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL

### 4.1. Determinação estrutural de XN-1

O fracionamento cromatográfico do extrato hexânico das raízes de *Xylopi nitida* resultou em 3,1 mg de um óleo incolor, solúvel em clorofórmio, homogêneo em CCD, com  $n_D^{20} = -25,5^\circ$  ( $c = 0,0018$  g/mL em  $\text{CHCl}_3$ ), denominado XN-1.

No espectro na região do IV (Figura 4.7, pág. 86) de XN-1 foi possível observar somente a presença de bandas de deformação axial em 2923 e 2856  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$ ) e bandas de deformação angular em 1459 e 1372  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{C-H}}$ ), caracterizando XN-1 como um hidrocarboneto. O espectro de massa (Figura 4.8, pág. 86) de XN-1 mostrou o pico do íon molecular com  $m/z$  272 Daltons.

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB (Figura 4.2, pág. 83) de XN-1 apresentou 19 linhas espectrais que, após comparação com as absorções do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -DEPT ( $\theta=135$ ) (Figura 4.3, pág. 83), possibilitou a identificação de 4 carbonos não-hidrogenados, 4 metínicos, 8 metilênicos e 4 metílicos (Tabela 4.1, pág. 80).

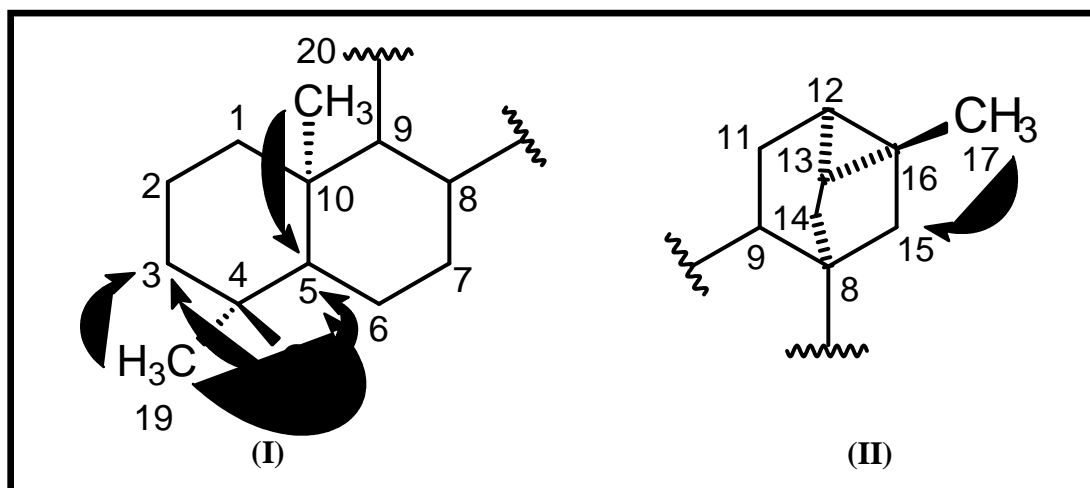
Através dos dados obtidos, foi possível propor que a fórmula molecular de XN-1 era  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ , apresentando IDH igual a 5, sendo relacionadas a cinco anéis de um diterpeno pentacíclico.

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figuras 4.4, pág. 84) apresentou sinais em  $\delta$  0,57 ( $d$ ;  $J=7,7$  Hz; H-12); 0,82 (H-13); 1,14 (H-14) e 2,07 ( $d$ ;  $J=11,7$  Hz; H-14) característicos de diterpenos traquilobânicos. No mesmo espectro foram observados quatro singletos relacionados à hidrogênios de carbonos metílicos em  $\delta$  0,79; 0,83; 0,94 e 1,13.

O espectro bidimensional de correlação heteronuclear ( $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ ) a uma ligação com detecção inversa (gs-HSQC) (Figura 4.5, pág. 84) mostrou as correlações  $^1\text{J}_{\text{C,H}}$  a partir dos acoplamentos entre os carbonos metílicos em  $\delta$  33,6 (C-18); 20,8 (C-17); 21,9 (C-19) e 14,8 (C-20) com os hidrogênios em  $\delta$  0,83; 1,13; 0,79 e 0,94, respectivamente. Ainda no mesmo espectro, foi possível observar as correlações entre os carbonos em  $\delta_{\text{C}}$  20,8 (C-12) e 24,6 (C-13) com os hidrogênios  $\delta_{\text{H}}$  0,57 e 0,82.

No espectro bidimensional de correlação heteronuclear  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  à longa distância com detecção inversa (gs-HMBC) de XN-1 (Figura 4.6, pág. 85) foram observadas correlações  $^3\text{J}_{\text{C,H}}$  do carbono em  $\delta$  56,4 (C-5) com os hidrogênios de três metilas em  $\delta$  0,94 (H-20), 0,79 (H-19) e 0,83 (H-18). No mesmo espectro foi observada a correlação  $^3\text{J}_{\text{C,H}}$  entre

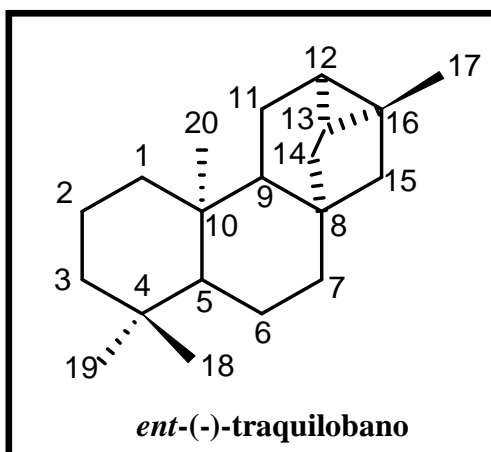
o carbono  $\delta$  53,6 (C-9) e os hidrogênios da metila  $\delta$  0,94 (H-20) justificando o C-9 e a metila em C-20. As posições das metilas C-18 e C-19 foram propostas a partir do acoplamento  $^2J_{C,H}$  entre o carbono em  $\delta$  42,4 (C-3) e os hidrogênios em  $\delta$  0,79 (H-19) e 0,83 (H-18) (Figura 4.1I). O espectro também mostra um acoplamento  $^3J_{C,H}$  do carbono em  $\delta$  50,8 (C-15) com os hidrogênios em  $\delta$  1,13 (H-17) (Figura 4.1II). As correlações obtidas nos espectros de HSQC e HMBC são listadas na Tabela 4.3, pág. 82.



**Figura 4.1 – Subestruturas I e II para XN-1 mostrando as principais correlações observadas no espectro gs-HMBC**

Os dados de  $^{13}C$ -BB foram comparados com dados da literatura (ST PYREK et al., 1979) e listados na Tabela 4.2, pág. 81.

Os dados obtidos para XN-1 em comparação com os da literatura (ST PYREK, 1979) (Tabela 4.2, pág. 83) levam a conclusão de que o mesmo trata-se de um hidrocarboneto diterpênico, de esqueleto traquilobânico, denominado *ent*-(-)-traquilobano, inédito no gênero.

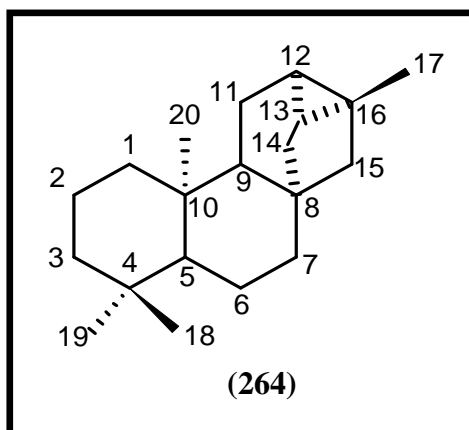


**Tabela 4.1**  
**Deslocamentos químicos de RMN  $^{13}\text{C}$  de XN-1 com padrão de hidrogenação (RMN  $^{13}\text{C}$ -BB e DEPT,  $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)**

C	CH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
32,2	56,4	39,5	33,7
29,6	53,6	18,5	21,9
22,9	24,6	42,5	20,8
20,9	20,8	20,4	14,8
-	-	39,3	-
-	-	19,9	-
-	-	33,7	-
-	-	50,9	-
<b>C<sub>4</sub></b>	<b>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub></b>	<b>C<sub>8</sub>H<sub>16</sub></b>	<b>C<sub>4</sub>H<sub>12</sub></b>
<b>TOTAL C<sub>20</sub>H<sub>32</sub></b>			

**Tabela 4.2**  
**Comparação entre os dados de RMN  $^{13}\text{C}$  de XN-1 ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) e do *ent*-(-)-traquilobano (264) ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 25,15 MHz) (ST PYREK et al., 1979)**

C	$\delta_{\text{C}}$	
	XN-1	(264)
1	39,5	39,2
2	18,5	18,3
3	42,5	42,2
4	32,2	33,0
5	56,5	56,2
6	20,4	20,2
7	39,3	39,1
8	20,9	20,8
9	53,6	53,4
10	29,6	29,4
11	19,9	19,7
12	20,8	20,7
13	24,6	24,4
14	33,7	33,5
15	50,9	50,6
16	22,9	22,5
17	20,8	20,7
18	33,7	33,5
19	21,9	21,7
20	14,8	14,6



**Tabela 4.3**  
**Dados de RMN bidimensional de correlação heteronuclear  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  com detecção inversa**  
**gs-HSQC e gs-HMBC de XN-1 ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , 500 MHz X 125 MHz)**

C	HSQC		HMBC	
	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{H}}(^2\text{J}_{\text{C,H}})$	$\delta_{\text{H}}(^3\text{J}_{\text{C,H}})$
1	39,5	1,50 ( <i>m</i> )	-	0,94 (H-20)
2	18,5	1,55 ( <i>m</i> )	-	-
3	42,5	1,34	-	0,79 (H-19); 0,83 (H-18)
4	32,2	-	0,79 (H-19); 0,83 (H-18)	-
5	56,5	0,74	-	0,79 (H-19); 0,83 (H-18); 0,94 (H-20)
6	20,4	1,47	-	-
7	39,3	0,71; 1,39	-	-
8	20,9	-	-	-
9	53,6	1,09	-	0,94 (H-20)
10	29,6	-	-	-
11	19,9	1,87 ( <i>m</i> ); 1,68 ( <i>dd</i> )	-	-
12	20,8	0,57 ( <i>d</i> , J= 7,7 Hz)	-	1,13 (H-17)
13	24,6	0,82	-	1,13 (H-17)
14	33,7	1,14; 2,07 ( <i>m</i> , 11,7 Hz)	-	-
15	50,9	1,23; 1,37	-	1,13 (H-17); 2,07 (H-14)
16	22,9	-	0,87 (H-13); 1,13 (H-17)	-
17	20,8	1,13	-	-
18	33,7	0,83	-	0,79 (H-19)
19	21,9	0,79	-	0,83 (H-18)
20	14,8	0,94	-	0,74 (H-5)



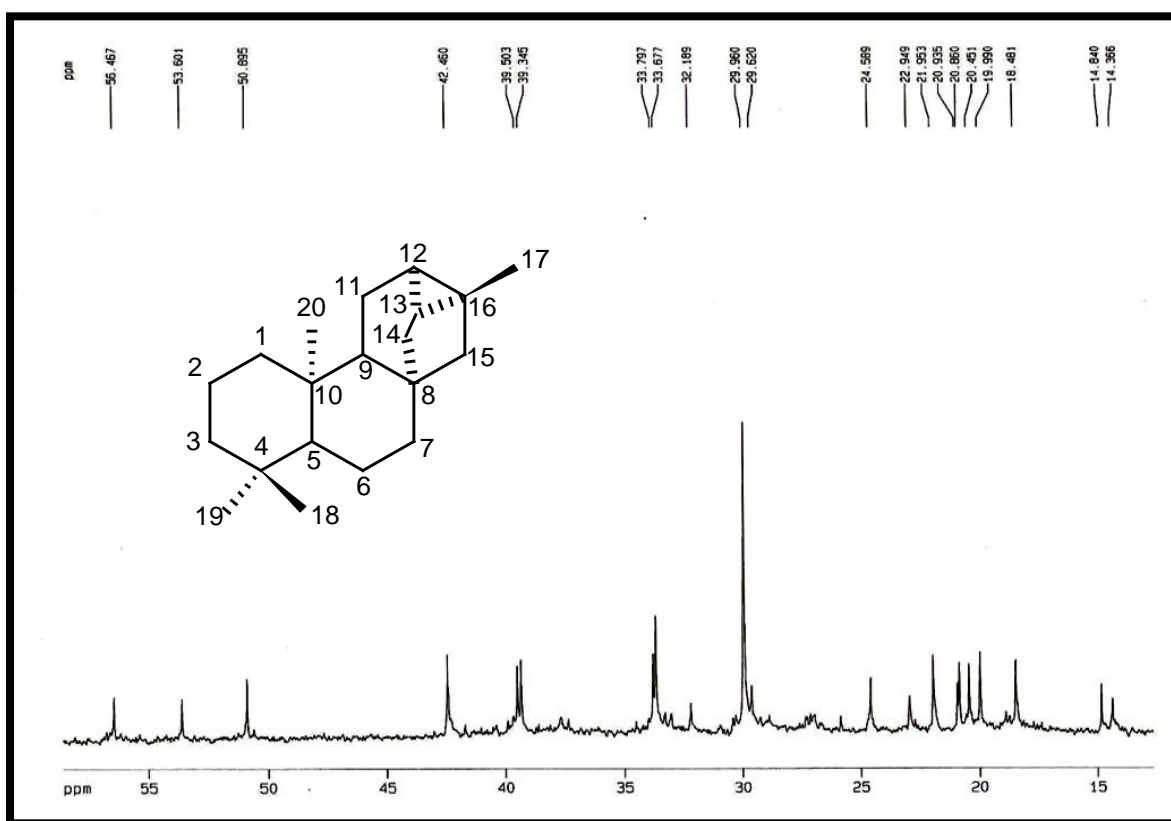


Figura 4.2 – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  [ $\delta$ , 125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] de XN-1

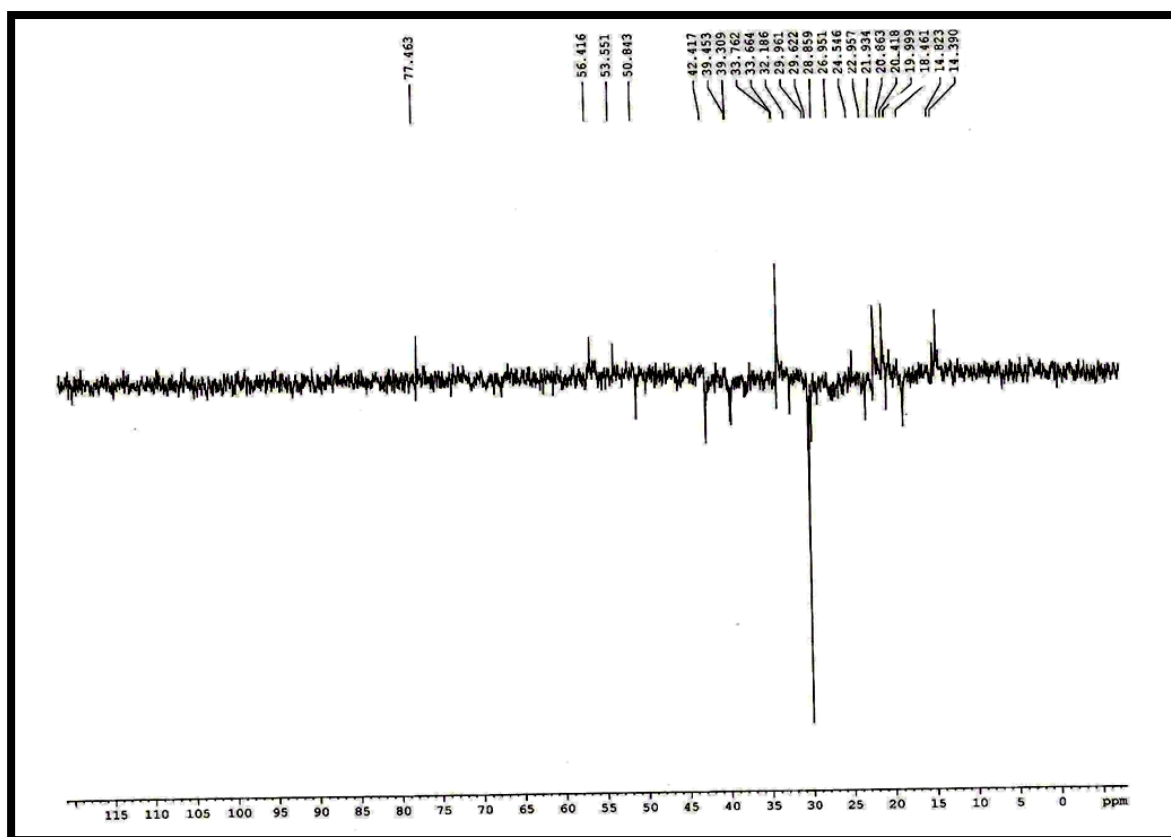


Figura 4.3 – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -DEPT ( $\theta=135$ ) de XN-1

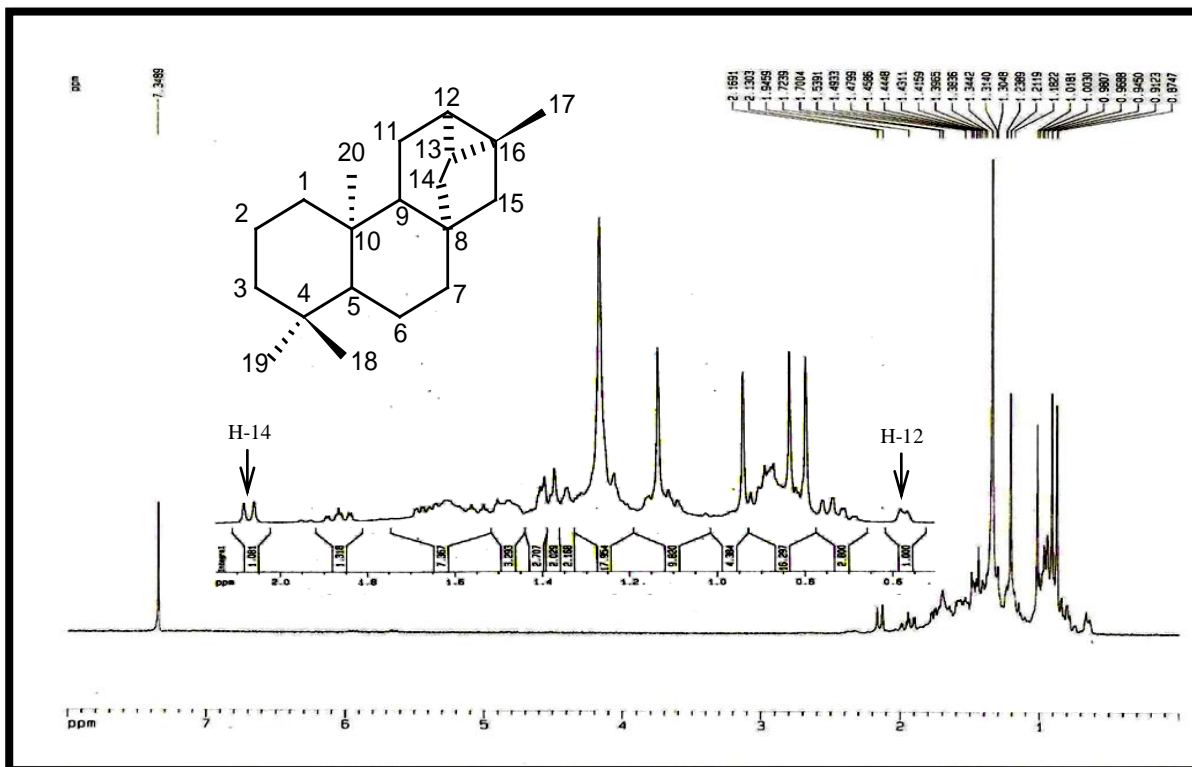


Figura 4.4 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  [ $\delta$ , 500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] de XN-1

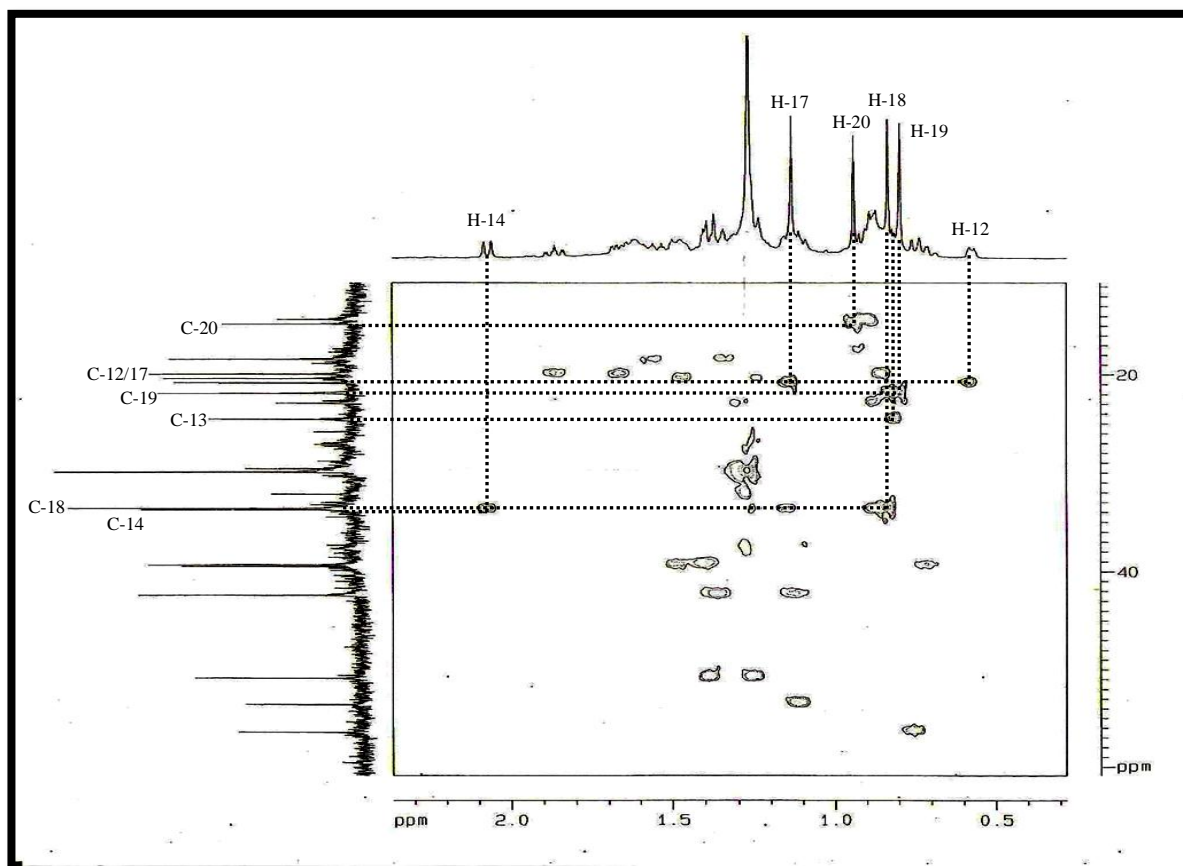


Figura 4.5 – Diagrama de contorno do espectro de RMN bidimensional de correlação heteronuclear  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  com detecção inversa gs-HSQC [ $\delta$ , 500 MHz X 125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] de XN-1

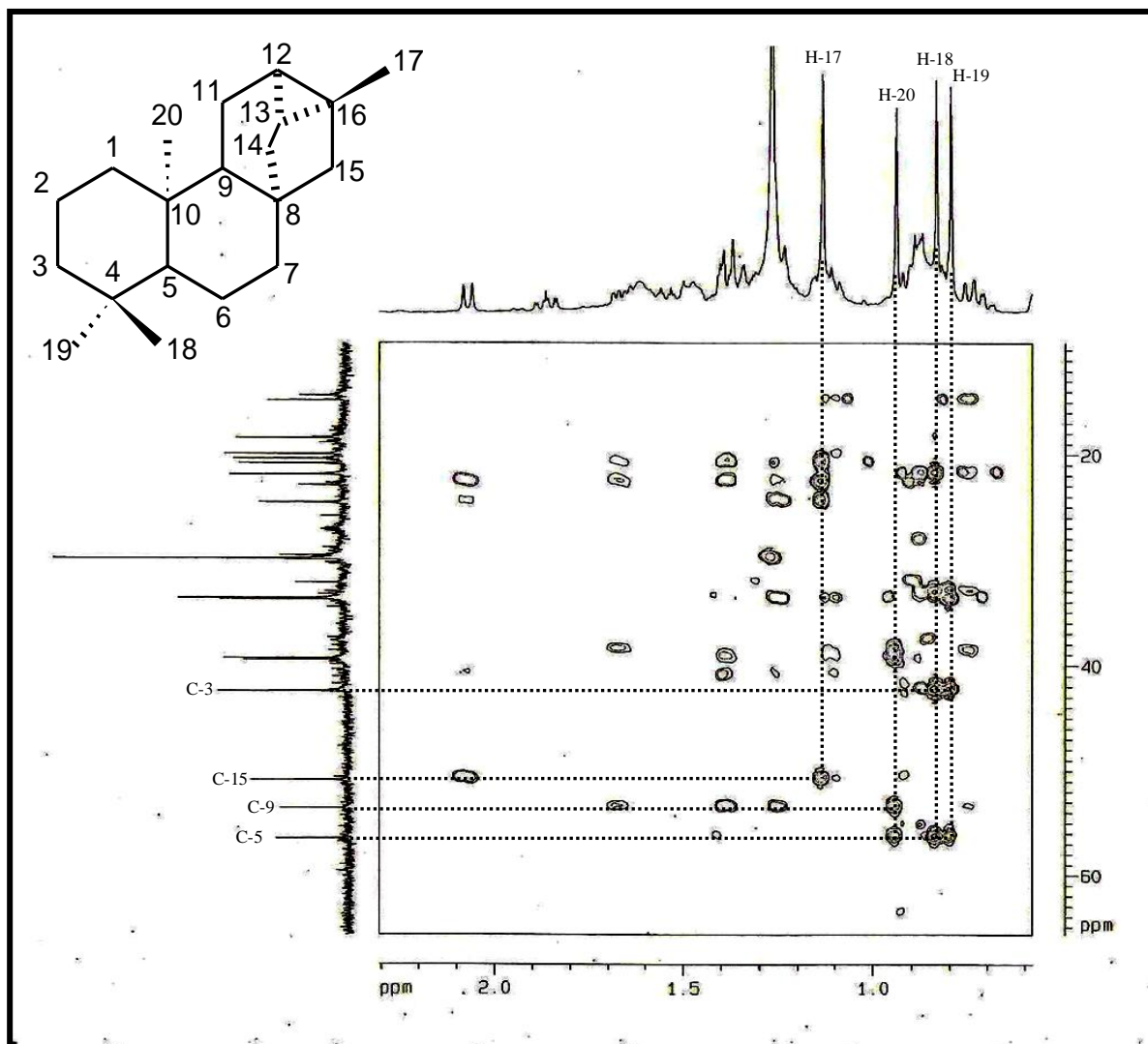
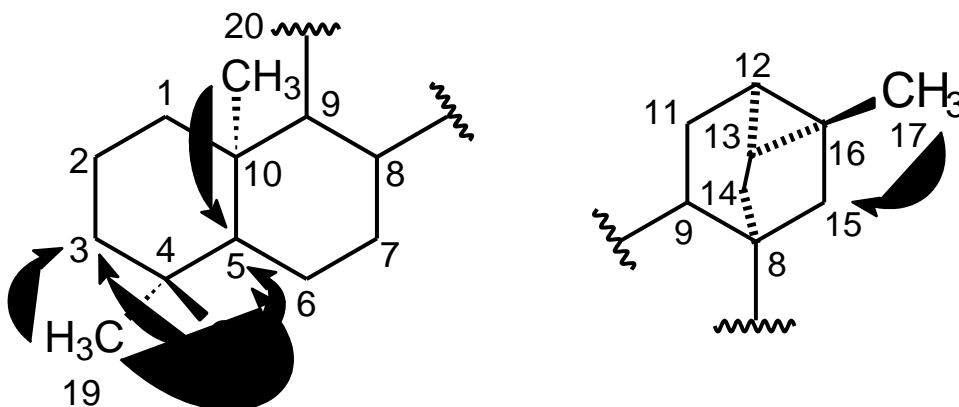


Figura 4.6 – Diagrama de contorno do espectro de RMN bidimensional de correlação heteronuclear  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  com detecção inversa gs-HMBC [ $\delta$ , 500 MHz X 125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] de XN-1



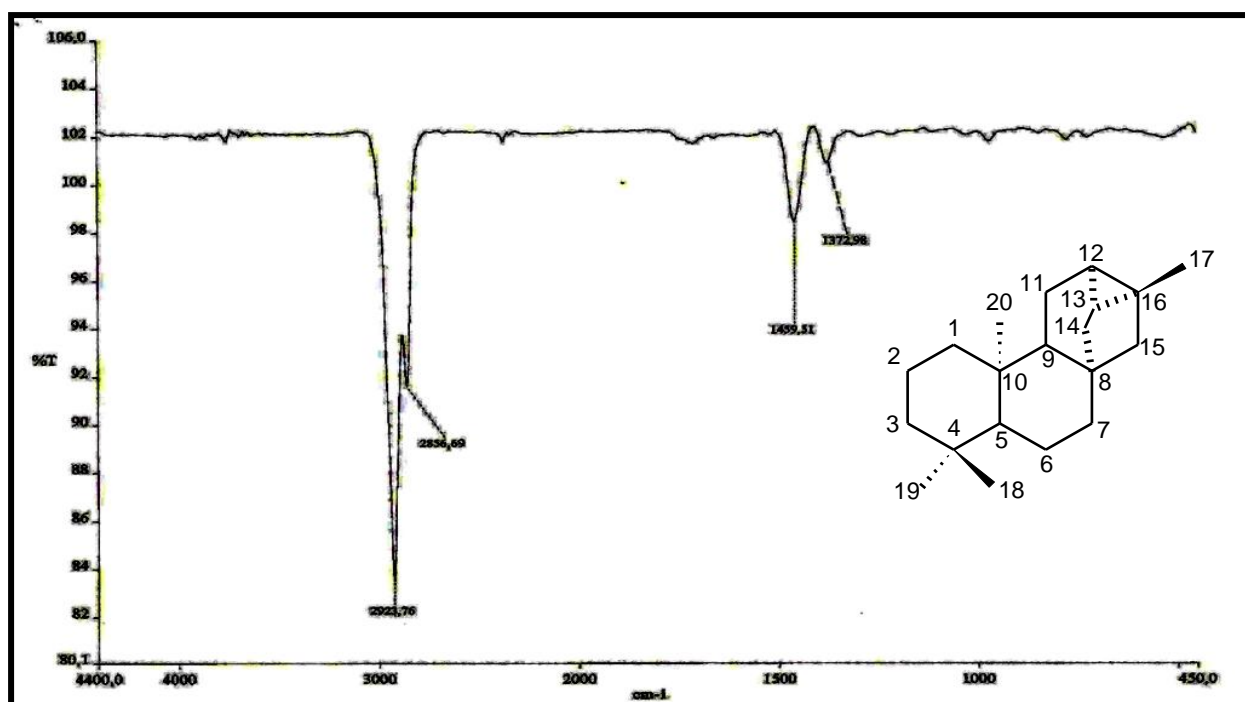


Figura 4.7– Espectro na região do IV [ $\text{cm}^{-1}$ , NaCl] de XN-1

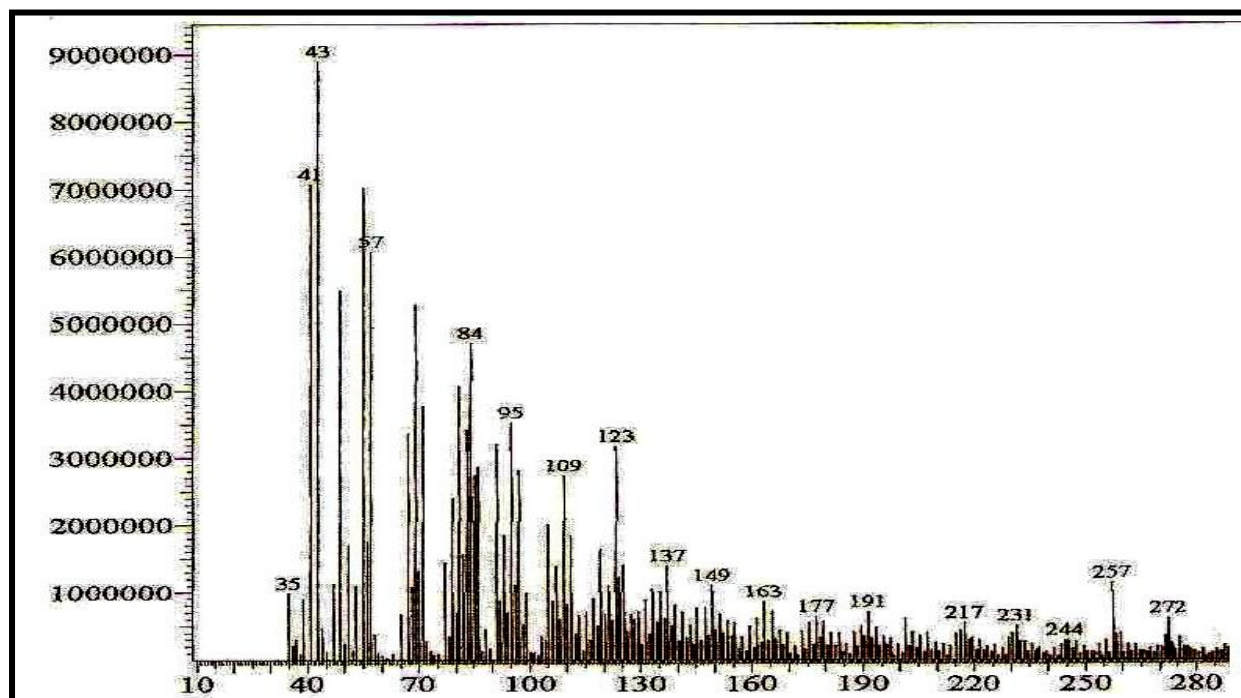


Figura 4.8 – Espectro de massas de XN-1(impacto eletrônico, 70 eV)

## 4.2. Determinação estrutural de XN-2

A partir do extrato hexânico das raízes de *Xylopiia nitida* foi possível obter 31,5 mg de um sólido branco amorfo com  $n_D^{20} = -57^\circ$  ( $c = 0,0033$  g/mL em  $\text{CHCl}_3$ ), p.f. 129-130°C, solúvel em clorofórmio, homogêneo em CCD, denominado XN-2.

O espectro na região do IV (Figura 4.19, pág. 98) de XN-2 apresentou uma absorção larga entre 3.300 e 2.400  $\text{cm}^{-1}$  e outra fina intensa em 1693  $\text{cm}^{-1}$ , que foram relacionados a estiramentos O-H e C=O respectivamente, característicos de ácido carboxílico. O espectro de massas de XN-2 (Figura 4.18, pág. 98) indicou o pico do íon molecular em  $m/z$  302 Daltons.

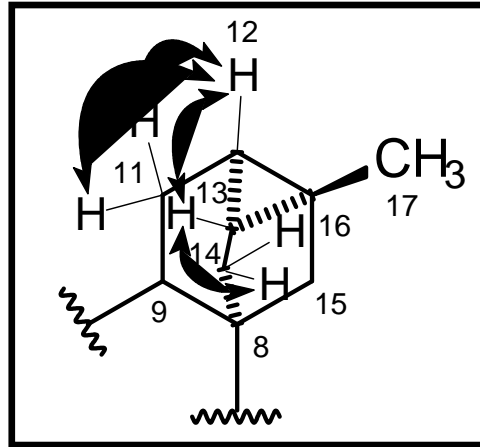
Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  de XN-2 mostraram-se muito semelhantes aos de XN-1, sugerindo que este composto era também um diterpeno traquilobânico. O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB (Figura 4.12, pág. 93) de XN-2 apresentou 19 linhas espectrais que após comparação com as absorções do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -DEPT ( $\theta=135$ ) (Figura 4.13, pág. 93), possibilitou a identificação de 5 carbonos não-hidrogenados, 4 metínicos, 8 metilênicos e 3 metílicos (Tabela 4.4, pág. 90).

A partir dos dados de obtidos, foi possível propor que a fórmula molecular de XN-2 era  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$  apresentando 6 deficiências de hidrogênio, sendo uma relacionada à carbonila de ácido. As outras deficiências foram relacionadas aos cinco anéis de um diterpeno pentacíclico, já que os espectros de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  mostraram perfis característicos de esqueleto traquilobânico.

No espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB de XN-2 foi observada uma absorção em  $\delta$  183,8 relacionada a um carbono carboxílico, bem como as absorções características dos carbonos em  $\delta$  20,7 (C-12); 24,4 (C-13) e 22,6 (C-16) do anel ciclopropano.

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  de XN-2 (Figura 4.14, pág. 94) mostrou um sinal em  $\delta$  0,59 ( $d$ ; 7,7 Hz; 1H) e outro a  $\delta$  0,84 ( $dd$ ; 7,9 e 2,9 Hz; 1H) que foram relacionados a hidrogênio do anel ciclopropânico. No mesmo espectro foram observados três singletos de prótios metílicos a  $\delta$  0,89; 1,12 e 1,22, característicos deste tipo de composto.

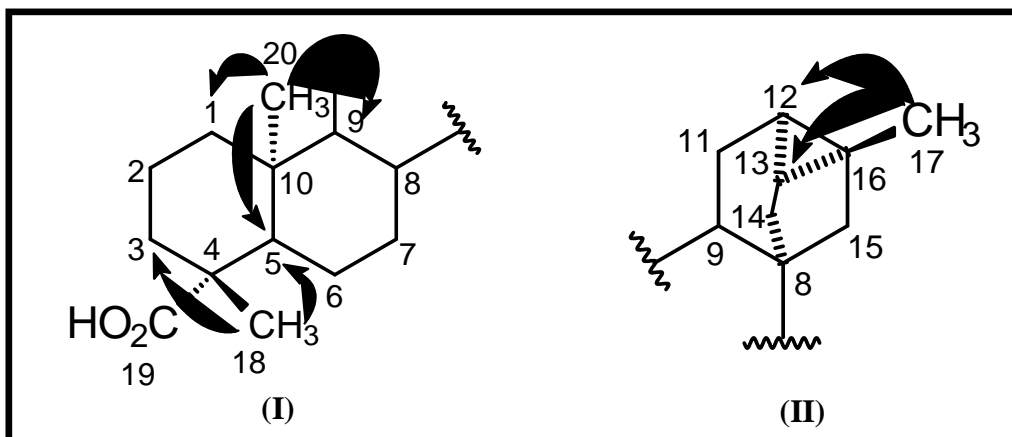
O espectro bidimensional de correlação homonuclear  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (COSY) de XN-2 (Figura 4.15, pág. 95), mostrou o acoplamento entre o hidrogênio em  $\delta$  0,59 (H-12) e os hidrogênios metilênicos  $\delta$  1,68 (H-11a), 1,90 (H-11b) e  $\delta$  0,84 (H-13). Neste mesmo espectro é possível assinalar o acoplamento entre  $\delta$  0,84 (H-13) e  $\delta$  1,19 (H-14). Estes acoplamentos justificam o fragmento ciclopropânico característico de traquilobanos (Figura 4.9, pág. 88).



**Figura 4.9 – Subestrutura para XN-2 mostrando as principais correlações observadas no espectro COSY**

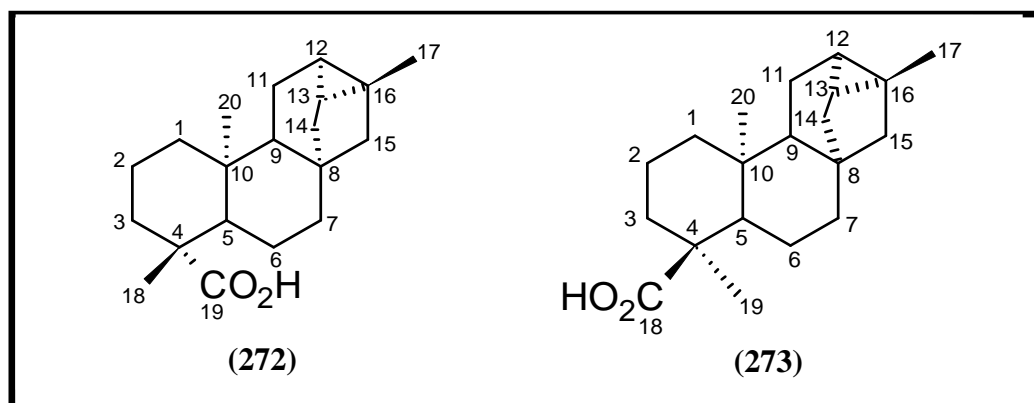
O espectro bidimensional de correlação heteronuclear  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  a uma ligação com detecção inversa (gs-HSQC) (Figura 4.16, pág. 96) mostrou as correlações entre os três carbonos metílicos em  $\delta$  29,0; 20,7 e 12,6 com os hidrogênios em  $\delta$  1,22 (H-18); 1,14 (H-17) e 0,89 (H-20), respectivamente. Ainda foi possível observar acoplamentos entre os carbonos  $\delta$  20,7 e 24,4 e os hidrogênios  $\delta$  0,58 (H-12) e 0,79 (H-13) (Tabela 4.5, pág. 91).

As informações obtidas através do espectro bidimensional de correlação heteronuclear  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  à longa distância com detecção inversa (gs-HMBC) (Figura 4.17, pág. 97) permitiram observar a correlação ( $^3J_{\text{C,H}}$ ) dos carbonos em  $\delta$  38,0 (C-3) e 57,1 (C-5) com os hidrogênios da metila em  $\delta$  1,22, confirmando que a carboxila está ligada ao carbono 4 (Figura 4.16I). Outros acoplamentos  $^3J_{\text{C,H}}$  foram observados entre os carbonos  $\delta$  39,4 (C-1); 57,1 (C-5) e 52,9 (C-9) e os hidrogênios assinalados em  $\delta$  0,89 (H-20) (Figura 4.10I). Acoplamentos  $^3J_{\text{C,H}}$  entre os carbonos  $\delta$  20,7 (C-12) e 24,4 (C-13) do anel ciclopropano também podem ser relacionados aos hidrogênios  $\delta$  1,14 (H-17) (Figura 4.10II).

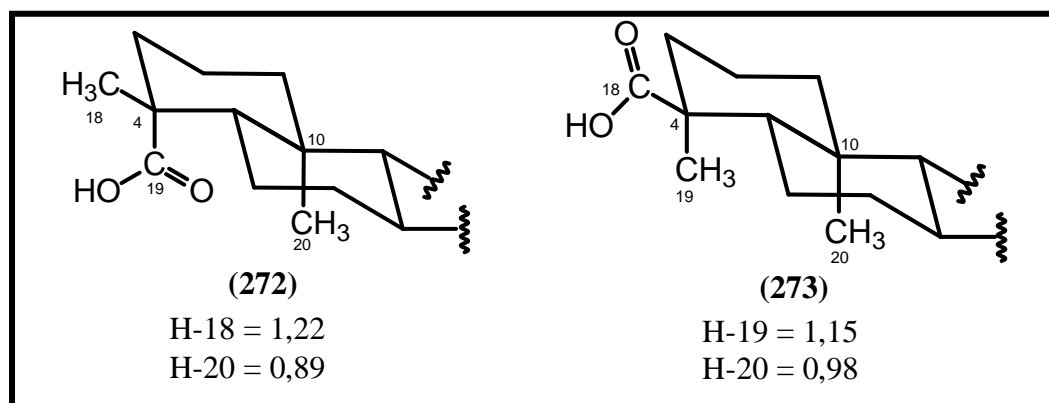


**Figura 4.10 – Subestruturas I e II para XN-2 mostrando as principais correlações observadas no espectro gs-HMBC**

Desta forma, foram propostas duas estruturas (**272** e **273**) contendo as posições prováveis para o grupo carboxila.

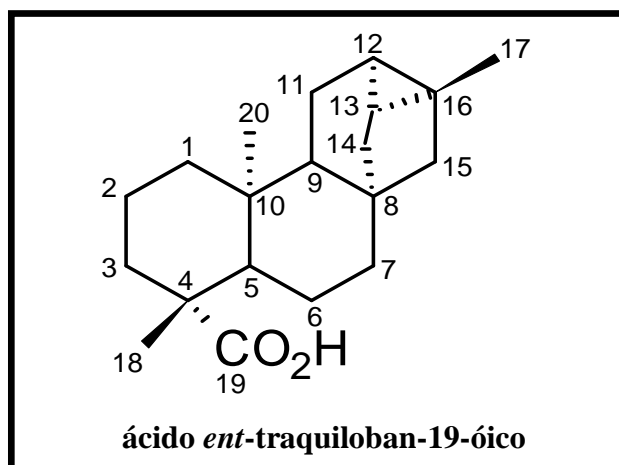


A comparação das absorções dos hidrogênios dos grupos metila C-18 e C-20 de **272** e **273** mostrou que os hidrogênios H-20 de **272** ( $\delta_H$  0,89) são mais protegidos que de **273** ( $\delta_H$  0,98) devido à compressão estérica exercida pelo grupo carboxila (C-4) na posição axial (Figura 4.11).



**Figura 4.11 – Conformações em cadeira representando a compressão estérica da carboxila na posição axial sobre a metila C-20**

Através da comparação dos dados de RMN  $^{13}\text{C}$  de XN-2 com dados da literatura (YUAN-WAH & HARRISON, 1997) (Tabela 4.6, pág. 93), foi possível propor que o composto em questão tratava-se do ácido traquiloban-19-óico (**272**).



**Tabela 4.4**  
Deslocamentos químicos de RMN  $^{13}\text{C}$  de XN-2 com padrão de hidrogenação  
(RMN  $^{13}\text{C}$ -BB e DEPT,  $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)

C	CH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
183,8 (C=O)	57,1	50,5	29,0
43,8	52,9	39,6	20,7
40,9	24,4	39,4	12,6
39,1	20,7	38,0	-
22,6	-	33,3	-
-	-	21,9	-
-	-	19,9	-
-	-	18,9	-
<b>C<sub>5</sub></b>	<b>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub></b>	<b>C<sub>8</sub>H<sub>16</sub></b>	<b>C<sub>3</sub>H<sub>9</sub></b>
<b>TOTAL C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub></b>			

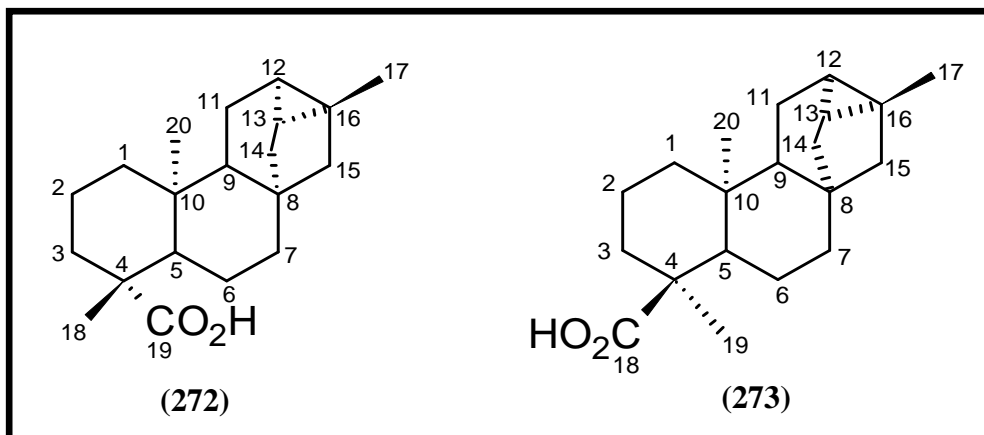


**Tabela 4.5**  
**Dados de RMN bidimensional de correlação heteronuclear  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  com detecção inversa**  
**gs-HSQC e gs-HMBC de XN-2 ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , 500 MHz X 125 MHz)**

C	HSQC		HMBC	
	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{H}}(^2\text{J}_{\text{C,H}})$	$\delta_{\text{H}}(^3\text{J}_{\text{C,H}})$
1	39,4	1,32; 1,47	-	0,89(H-20)
2	18,9	1,37	-	-
3	38,0	1,00; 2,13	-	1,22(H-18)
4	43,8	-	1,22(H-18)	-
5	57,1	1,00	-	0,89(H-20); 1,22(H-18)
6	21,9	1,75	-	-
7	39,8	0,79; 1,57	-	-
8	40,9	-	-	-
9	52,9	1,10	-	0,89(H-20)
10	39,1	-	-	-
11	19,9	1,90	-	-
12	20,7	0,59	-	1,14(H-17)
13	24,4	0,84	2,05(H-14)	1,14(H-17)
14	33,3	1,19; 2,05	-	-
15	50,5	1,25; 1,40	-	1,14(H-17)
16	22,6	-	1,14(H-17)	-
17	20,7	1,14	-	-
18	29,0	1,22	-	-
19	183,8	-	-	-
20	12,6	0,89	-	-

**Tabela 4.6**  
**Comparação entre os dados de RMN  $^{13}\text{C}$  de XN-2 ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz), ácido *ent*-traquiloban-19-óico (272) e ácido *ent*-traquiloban-18-óico (273) ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 25,15 MHz) (YUAN-WAH & HARRISON, 1997)**

C	$\delta_{\text{C}}$		
	XN-2	(272)	(273)
1	39,4	39,5	38,4
2	18,9	18,7	17,2
3	38,0	37,8	37,0
4	43,8	43,7	47,2
5	57,1	57,0	53,2
6	21,9	21,8	23,0
7	39,8	39,2	38,3
8	40,9	40,8	40,9
9	52,9	52,2	50,2
10	39,1	38,9	37,6
11	19,9	19,7	19,6
12	20,7	20,6	20,5
13	24,4	24,3	24,2
14	33,3	33,1	33,5
15	50,5	50,4	50,3
16	22,6	22,4	22,5
17	20,7	20,6	20,5
<b>18</b>	<b>29,0</b>	<b>28,9</b>	185,0
<b>19</b>	<b>183,8</b>	<b>184,7</b>	16,2
<b>20</b>	<b>12,6</b>	<b>12,5</b>	14,2



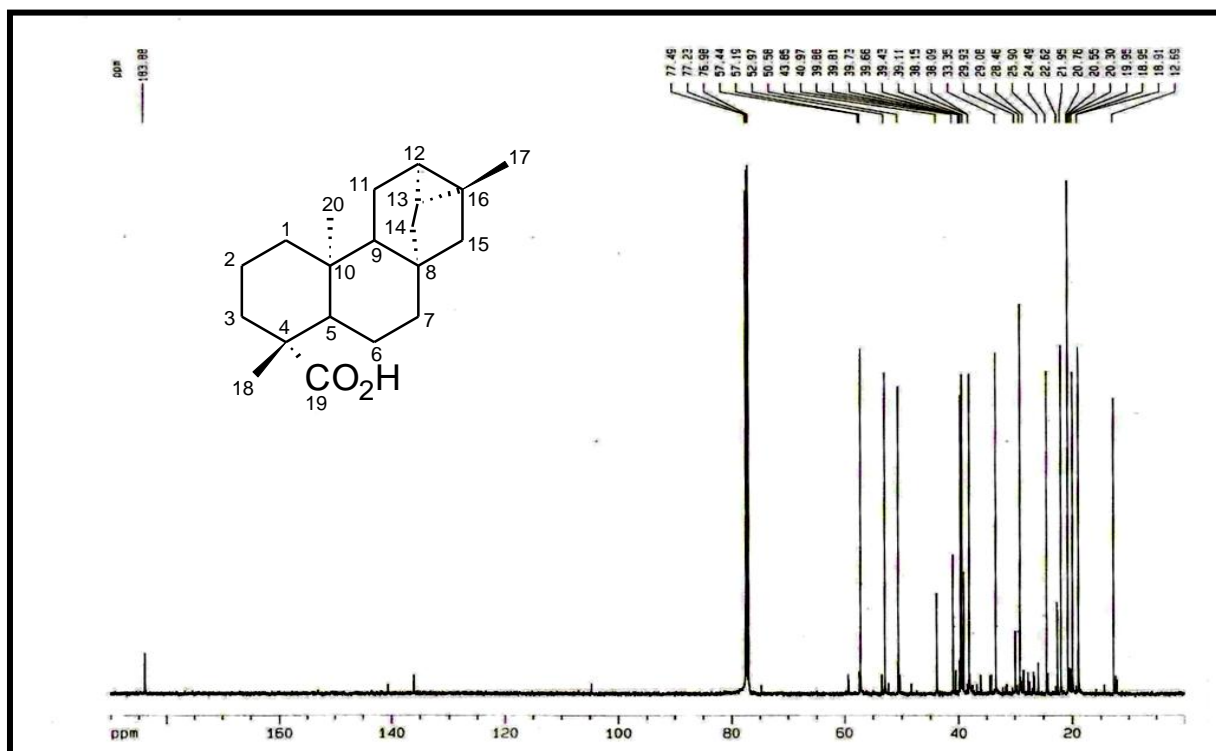


Figura 4.12 – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB [ $\delta$ , 125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] de XN-2

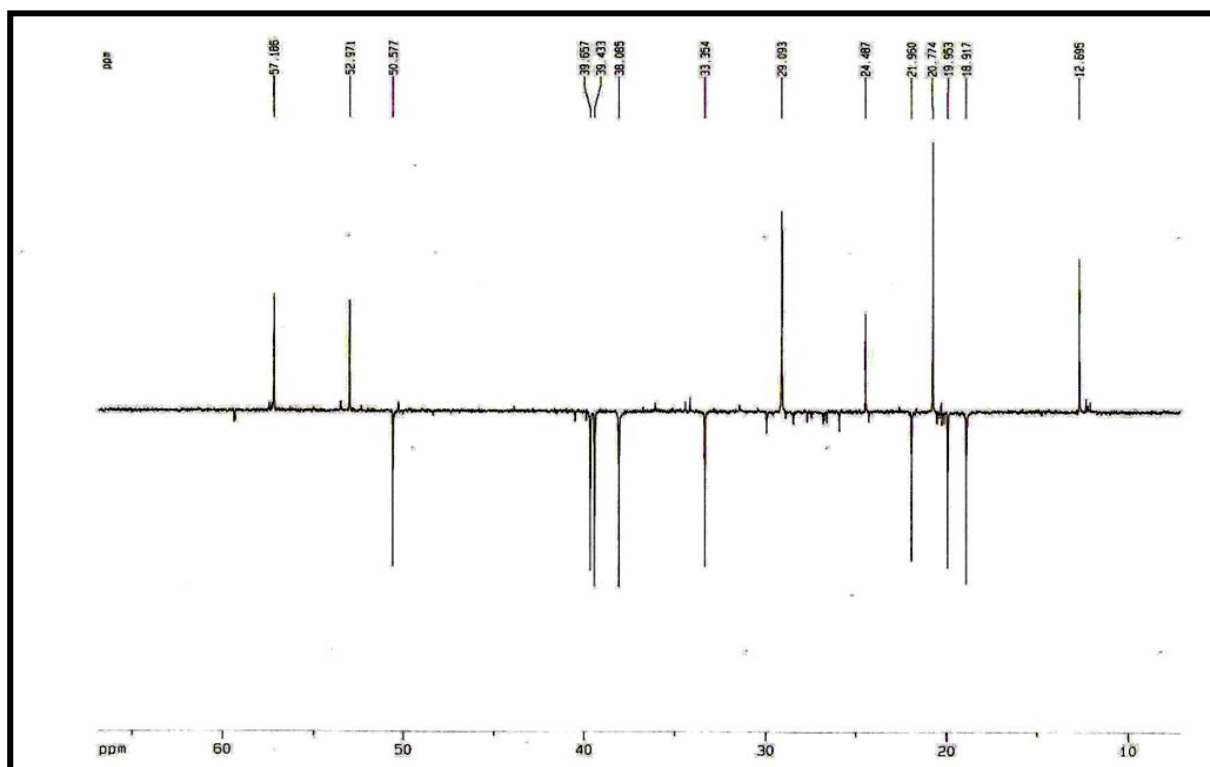


Figura 4.13 – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -DEPT ( $\theta=135$ ) de XN-2

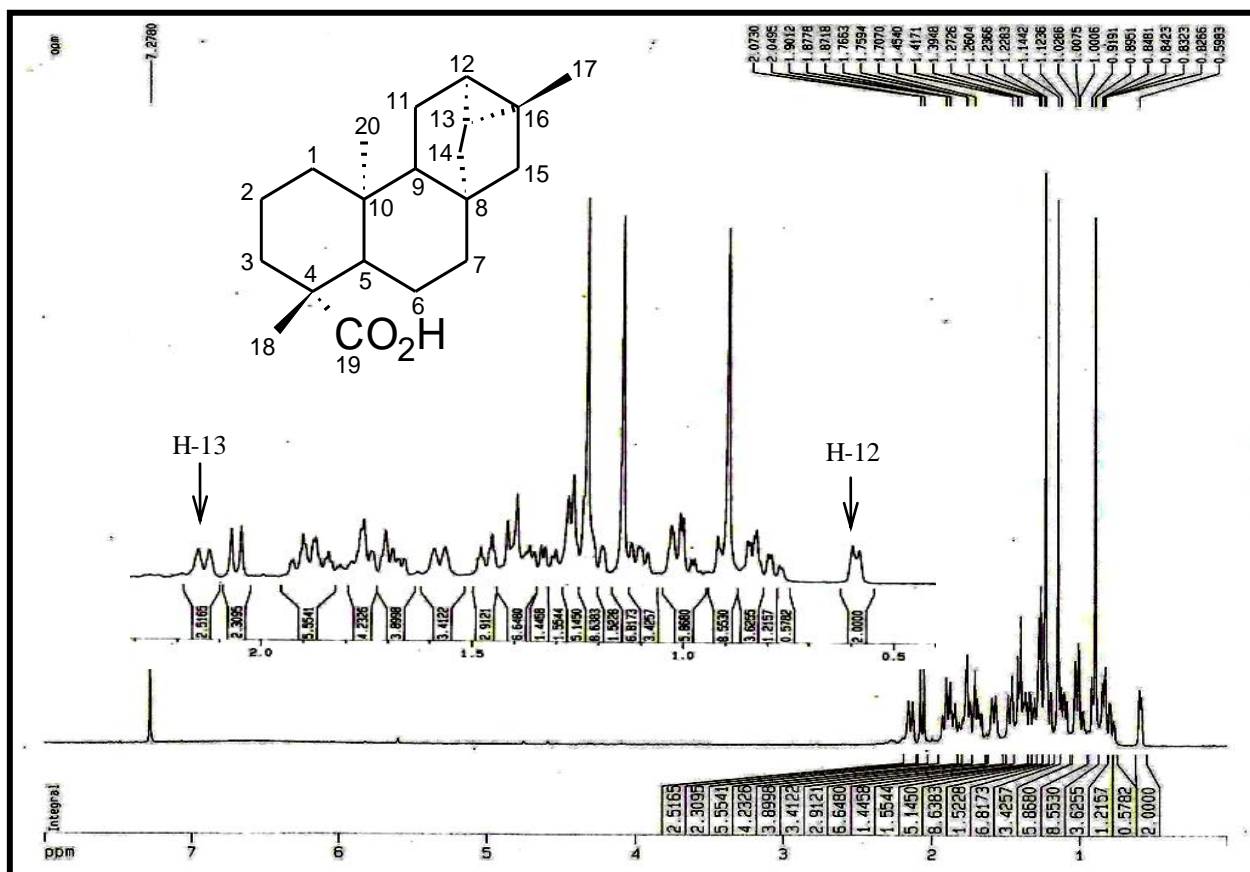


Figura 4.14 – Espectro de RMN <sup>1</sup>H (δ, 500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de XN-2

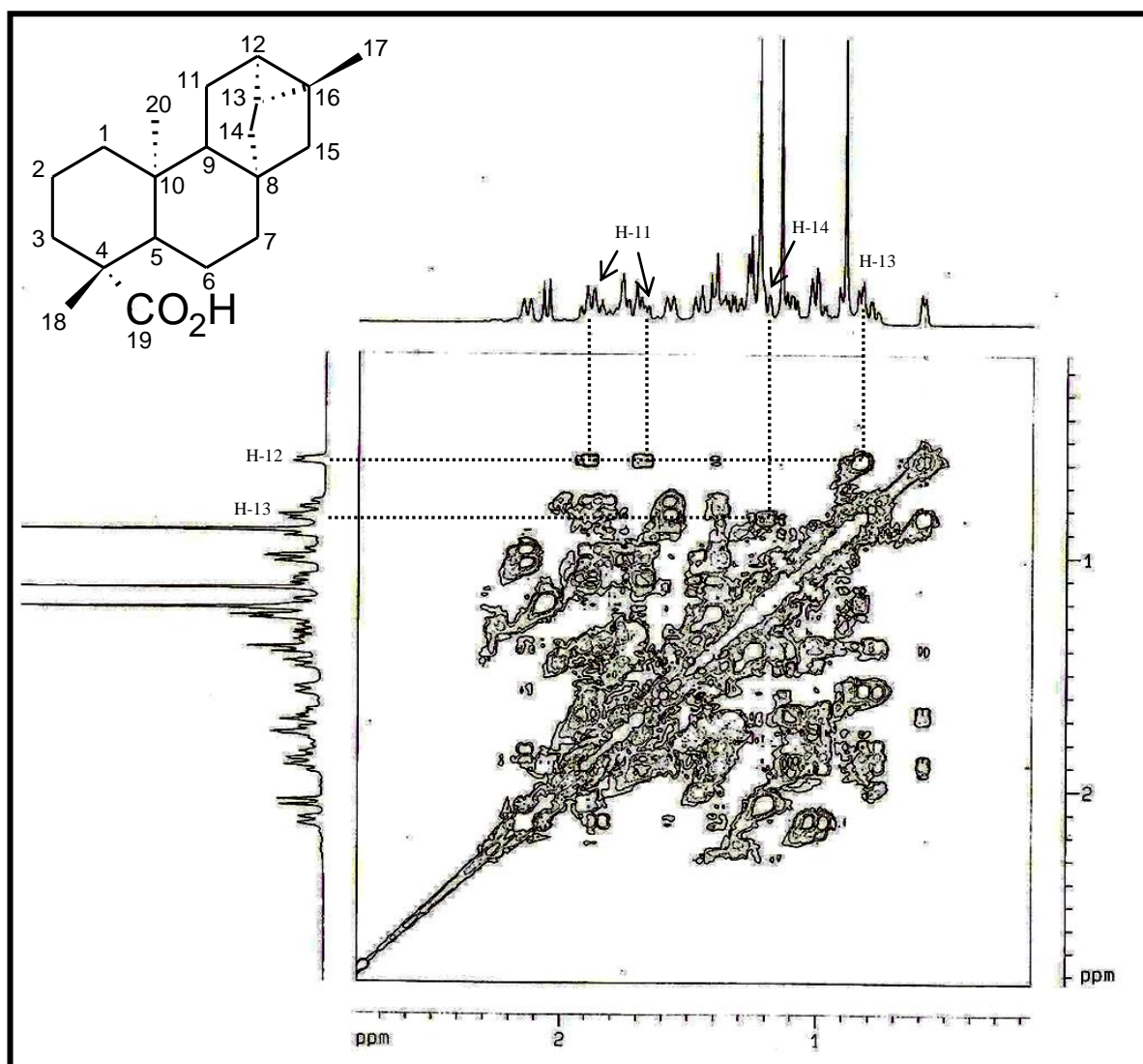
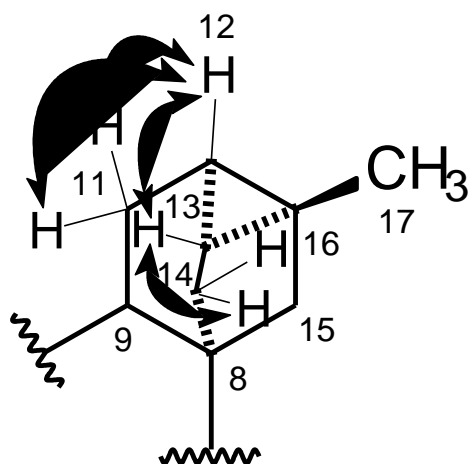
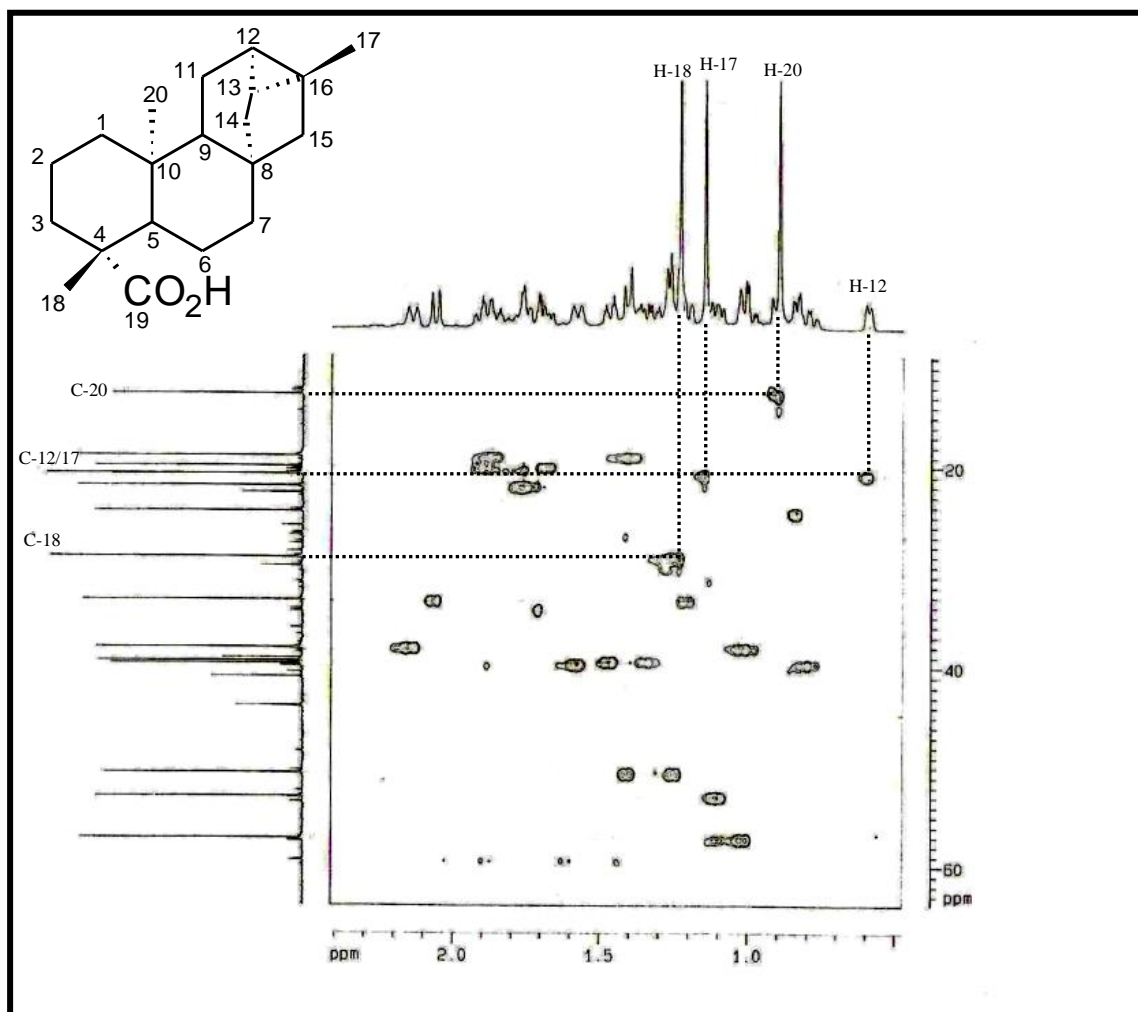


Figura 4.15 – Espectro de RMN bidimensional de correlação homonuclear  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY [ $\delta$ , 125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] de XN-2





**Figura 4.16 – Espectro de RMN bidimensional de correlação heteronuclear  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  com detecção inversa  $gs$ -HSOC [ $\delta$ . 500 MHz X 125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] de XN-2**

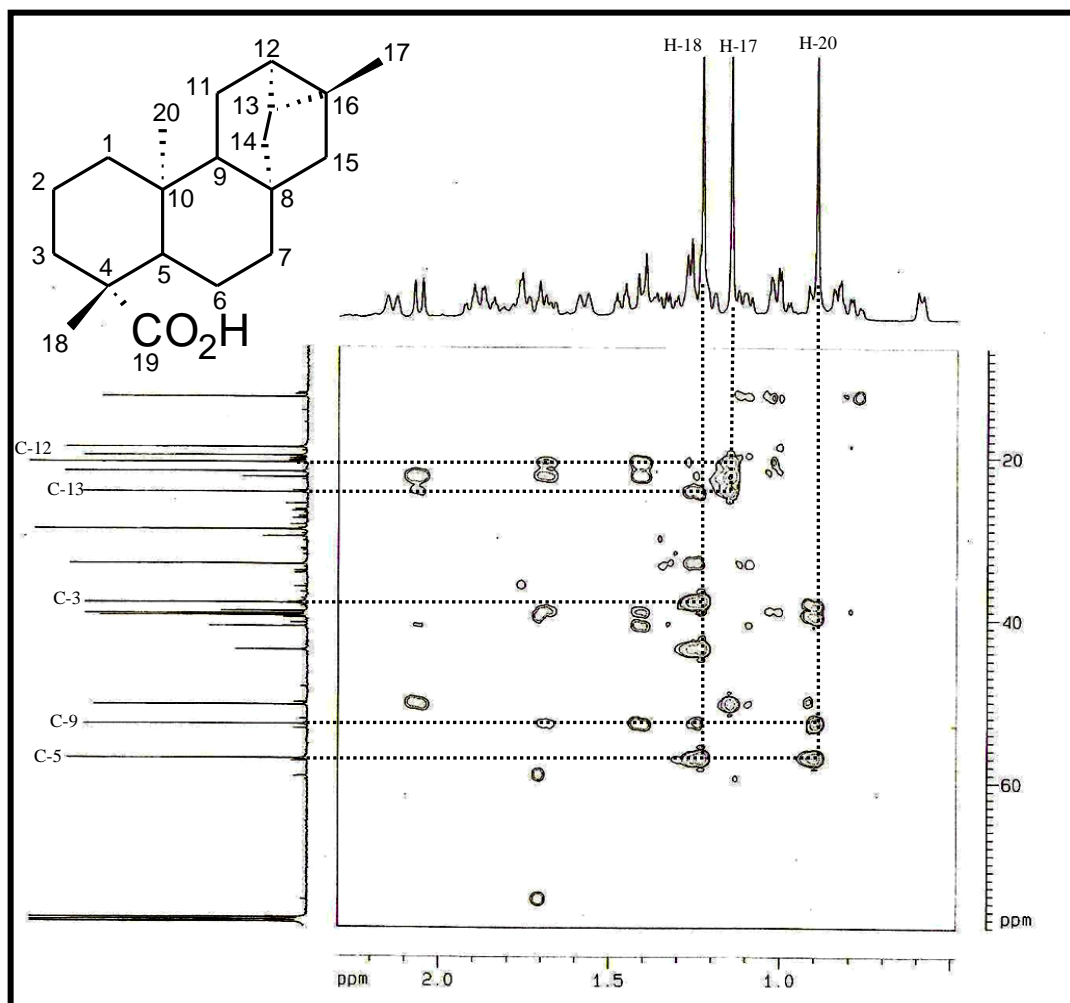
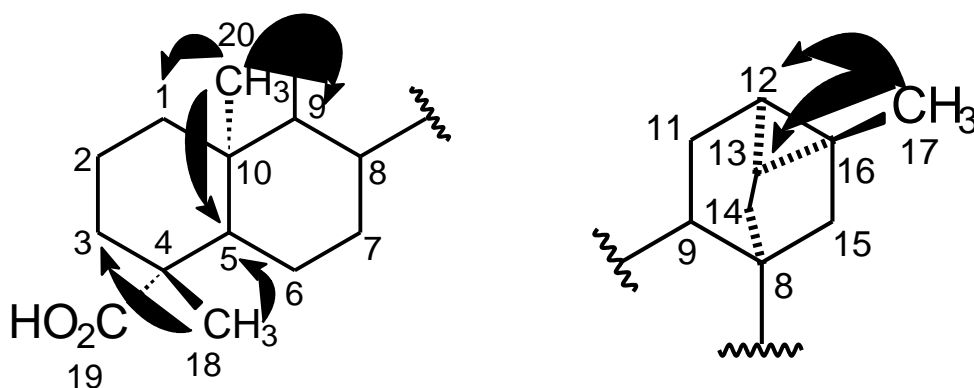


Figura 4.17 – Diagrama de contorno do espectro de RMN bidimensional de correlação heteronuclear  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  com detecção inversa gs-HMBC [ $\delta$ , 500 MHz X 125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] de XN-2



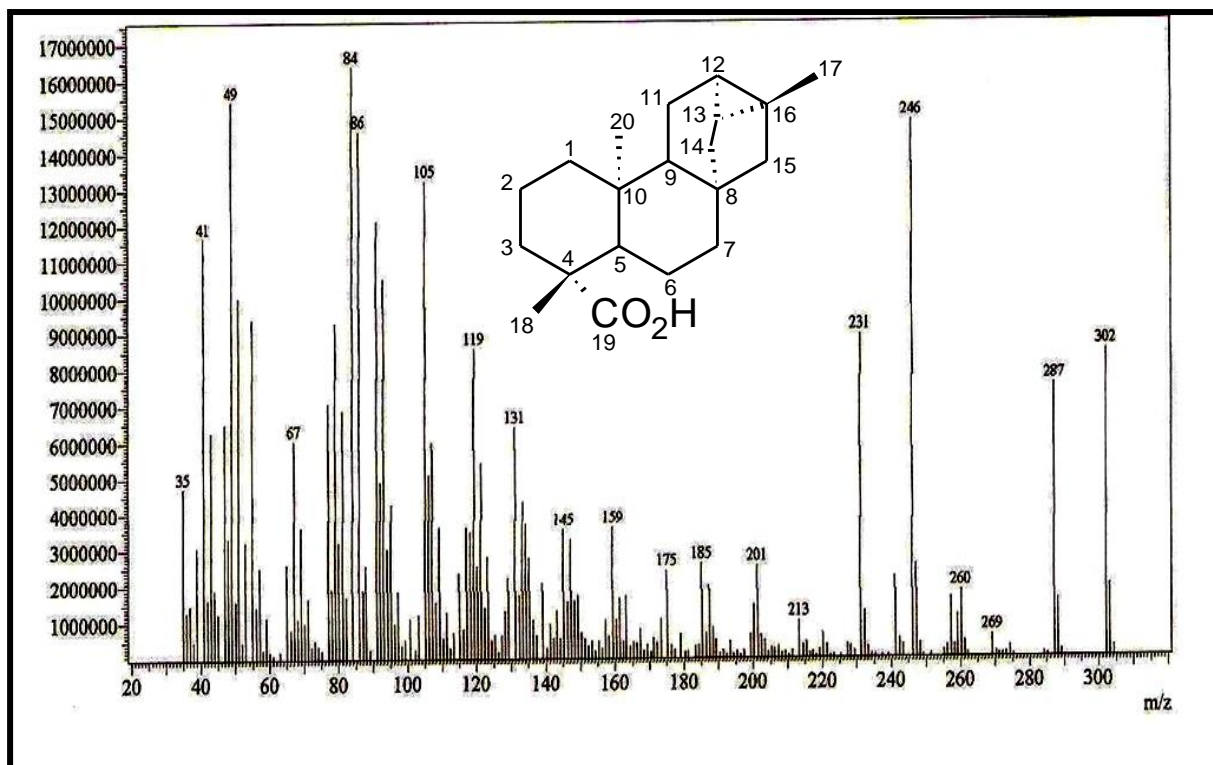


Figura 4.18 – Espectro de massas de XN-2 (impacto eletrônico 70 eV)

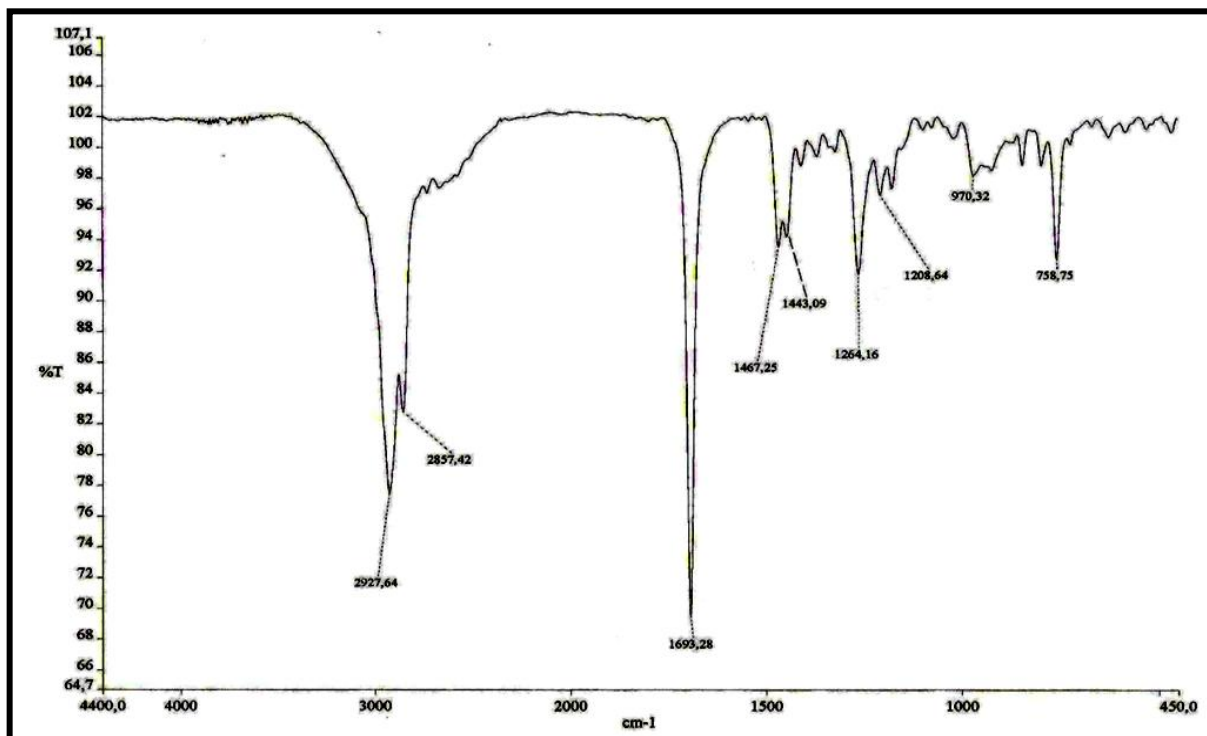


Figura 4.19 – Espectro na região de IV [cm<sup>-1</sup>, NaCl] de XN-2



### 4.3. Determinação Estrutural de XN-3

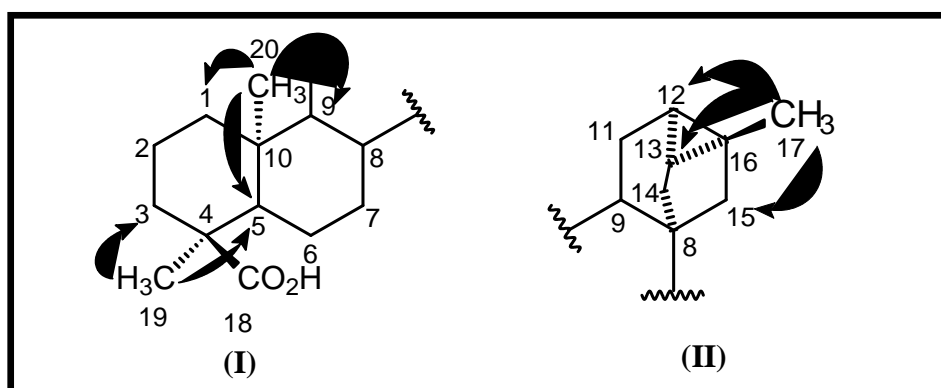
A partir do extrato hexânico das raízes de *Xylopiia nitida* foi possível obter 26,3 mg de um sólido incolor, solúvel em clorofórmio,  $n_D^{20} = -39^\circ$  ( $c = 0,013$  g/mL em  $\text{CHCl}_3$ ), p.f. 131-133°C, homogêneo em CCD, denominado XN-3.

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB (Figura 4.21, pág. 104) de XN-3 apresentou 19 linhas espectrais que ao serem comparadas com as absorções do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -DEPT ( $\theta=135$ ) (Figura 4.22, pág. 104), possibilitaram a identificação de 5 carbonos não-hidrogenados, 4 metínicos, 8 metilênicos e 3 metílicos (Tabela 4.7, pág. 101). A partir do padrão de hidrogenação obtido, foi possível propor que XN-3 tratava-se de um diterpeno ácido de fórmula molecular  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ , apresentando 6 deficiências de hidrogênio, uma relacionada a carbonila de ácido e as outras aos cinco anéis de um diterpeno pentacíclico de esqueleto traquilobânico. A absorção em  $\delta$  185,4 foi relacionada a um carbono de ácido carboxílico, enquanto que os sinais em  $\delta$  20,5; 16,1 e 14,9 foram relacionados a três grupos metila.

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 4.23, pág. 105) de XN-3 apresentou-se muito semelhantes aos espectros de XN-2, principalmente com relação ao deslocamento químico dos hidrogênios metínicos do anel ciclopropano em  $\delta$  0,59 ( $d$ ; 7,7 Hz; 1H) e 0,83 ( $dd$ ; 8,0 e 3,0 Hz; 1H), o que reforçou a suposição de tratar-se de outro diterpeno de esqueleto traquilobânico.

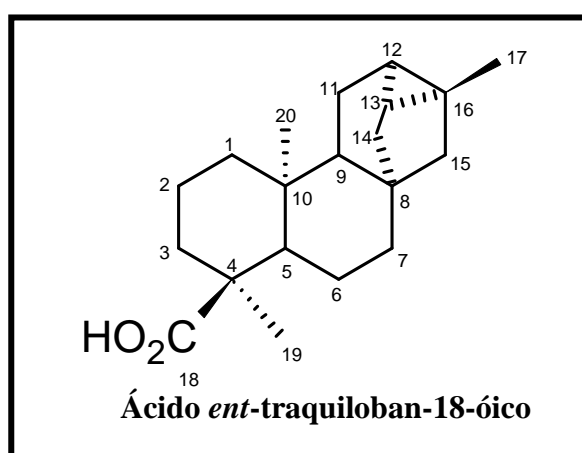
O espectro bidimensional de correlação heteronuclear  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  a uma ligação com detecção inversa (gs-HSQC) (Figura 4.24, pág. 106) mostrou as correlações  $^1\text{J}_{\text{C,H}}$  a partir das correlações entre os três carbonos metílicos em  $\delta$  20,5 (C-17); 16,1 (C-19) e 14,9 (C-20) com os hidrogênios em  $\delta$  1,14; 1,15 e 0,98, respectivamente. Ainda foi possível observar correlações entre os carbonos  $\delta$  20,5 (C-12) e 24,2 (C-13) e os hidrogênios  $\delta$  0,59 e 0,81 (Tabela 4.8, pág.102).

As informações obtidas através do espectro bidimensional de correlação heteronuclear  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  à longa distância com detecção inversa (gs-HMBC) (Figura 4.25, pág. 107) permitiram observar as correlações  $^2\text{J}_{\text{C,H}}$  e  $^3\text{J}_{\text{C,H}}$  dos carbonos em  $\delta$  1,15 (C-4) e 36,9 (C-3), respectivamente e os hidrogênios assinalados da metila em  $\delta$  1,15. Outras correlações  $^3\text{J}_{\text{C,H}}$  foram observadas entre os carbonos  $\delta$  38,2 (C-1), 53,2 (C-5) e 50,3 (C-9) e os hidrogênios assinalados em  $\delta$  0,98 (H-20). Correlações  $^3\text{J}_{\text{C,H}}$  entre os carbonos  $\delta$  20,5 (C-12), 24,2 (C-13) e 50,1 (C-15) também podem ser relacionados aos hidrogênios  $\delta$  1,14 (H-17) (Tabela 4.8, pág. 101 e Figura 4.20).



**Figura 4.20 – Subestruturas (I) e (II) de XN-3 mostrando as principais correlações apresentadas no espectro de gs-HMBC**

As correlações observadas nos experimentos gs-HSQC e gs-HMBC para XN-3 foram praticamente as mesmas de XN-2. Através de comparação dos dados de RMN  $^1\text{H}$  de XN-3 com XN-2 foi possível verificar que a diferença entre os dois consiste principalmente no deslocamento químico de H-20 ( $\delta_{\text{H}}$  0,98) de XN-3 menos blindado que o de XN-2 ( $\delta_{\text{H}}$  0,89) devido a ausência da compressão estérica exercida pela carboxila (Figura 4.11, pág. 89). Comparando ainda com dados de RMN  $^{13}\text{C}$  da literatura (YUAN-WAH & HARRISON, 1997) (Tabela 4.9, pág. 103), foi possível propor que o composto em questão tratava-se do ácido *ent*-traquiloban-18-óico, epímero em C-4 de XN-2, inédito no gênero, cuja estrutura está apresentada abaixo.



**Tabela 4.7**  
**Deslocamentos químicos de RMN  $^{13}\text{C}$  de XN-3 com padrão de hidrogenação (RMN  $^{13}\text{C}$ -BB e DEPT,  $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)**

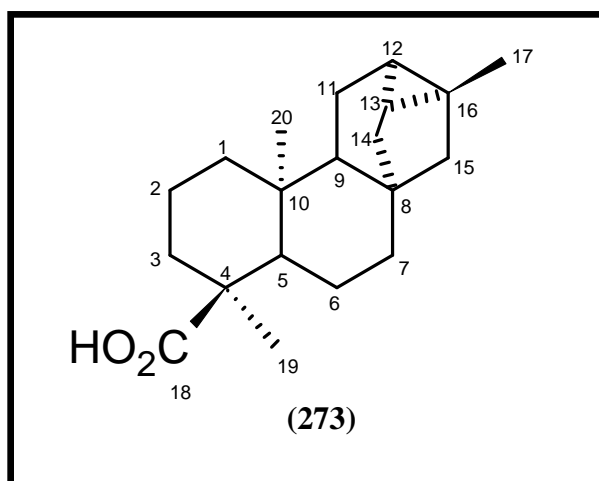
<b>C</b>	<b>CH</b>	<b>CH<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>3</sub></b>
185,4 (C=O)	53,2	50,1	20,5
47,2	50,3	38,4	16,1
40,8	24,2	38,2	14,9
37,5	20,5	36,9	-
22,4	-	33,4	-
-	-	22,9	-
-	-	19,5	-
-	-	17,2	-
<b>C<sub>5</sub></b>	<b>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub></b>	<b>C<sub>8</sub>H<sub>16</sub></b>	<b>C<sub>3</sub>H<sub>9</sub></b>
<b>TOTAL C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub></b>			

**Tabela 4.8**  
**Dados de RMN bidimensional de correlação heteronuclear  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  com detecção inversa**  
**gs-HSQC e gs-HMBC de XN-3 ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , 500 MHz X 125 MHz)**

C	HSQC		HMBC	
	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{H}}(^2\text{J}_{\text{C,H}})$	$\delta_{\text{H}}(^3\text{J}_{\text{C,H}})$
1	38,2	-	-	0,98 (H-20)
2	17,2	1,47; 1,57	-	-
3	36,9	1,61; 1,68	-	1,15 (H-19)
4	47,1	-	1,15 (H-19)	-
5	53,2	1,22	-	0,98 (H-20)
6	19,5	1,89	-	-
7	38,4	0,83	-	-
8	40,8	-	-	-
9	50,3	1,63	-	0,98 (H-20)
10	37,5	-	0,98 (H-20)	-
11	22,9	-	-	-
12	20,5	0,59	-	1,14 (H-17)
13	24,2	0,81	-	1,14 (H-17)
14	33,4	1,12; 2,05	-	-
15	50,1	1,28; 1,38	-	1,14 (H-17)
16	22,4	-	1,14 (H-17)	-
17	20,5	1,14	-	-
18	185,4	-	-	-
19	16,1	1,15	-	-
20	14,9	0,98	-	-

**Tabela 4.9**  
**Comparação entre os dados de RMN  $^{13}\text{C}$  de XN-3 ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) e ácido traquiloban-18-óico (273) ( $\delta$ ;  $\text{CDCl}_3$ ; 25,15 MHz) (YUAN-WAH & HARRISON, 1997)**

C	$\delta_{\text{C}}$	
	XN-3	(273)
1	38,2	38,4
2	17,2	17,2
3	36,9	37,0
4	47,1	47,2
5	53,2	53,2
6	19,5	23,0
7	38,4	38,3
8	40,8	40,9
9	50,3	50,2
10	37,5	37,6
11	22,9	19,6
12	20,5	20,5
13	24,2	24,2
14	33,4	33,5
15	50,1	50,3
16	22,4	22,5
17	20,5	20,5
18	185,4	185,0
19	16,1	16,2
20	14,9	14,2



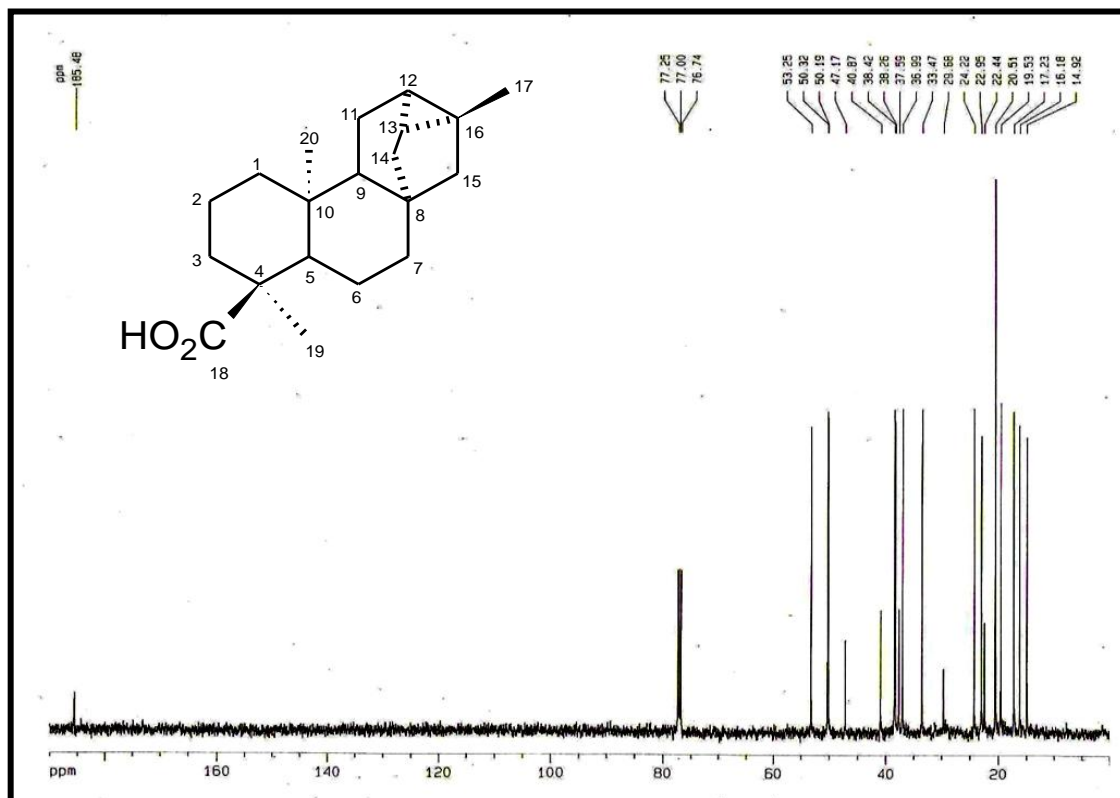


Figura 4.21 – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB [ $\delta$ , 125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] de XN-3

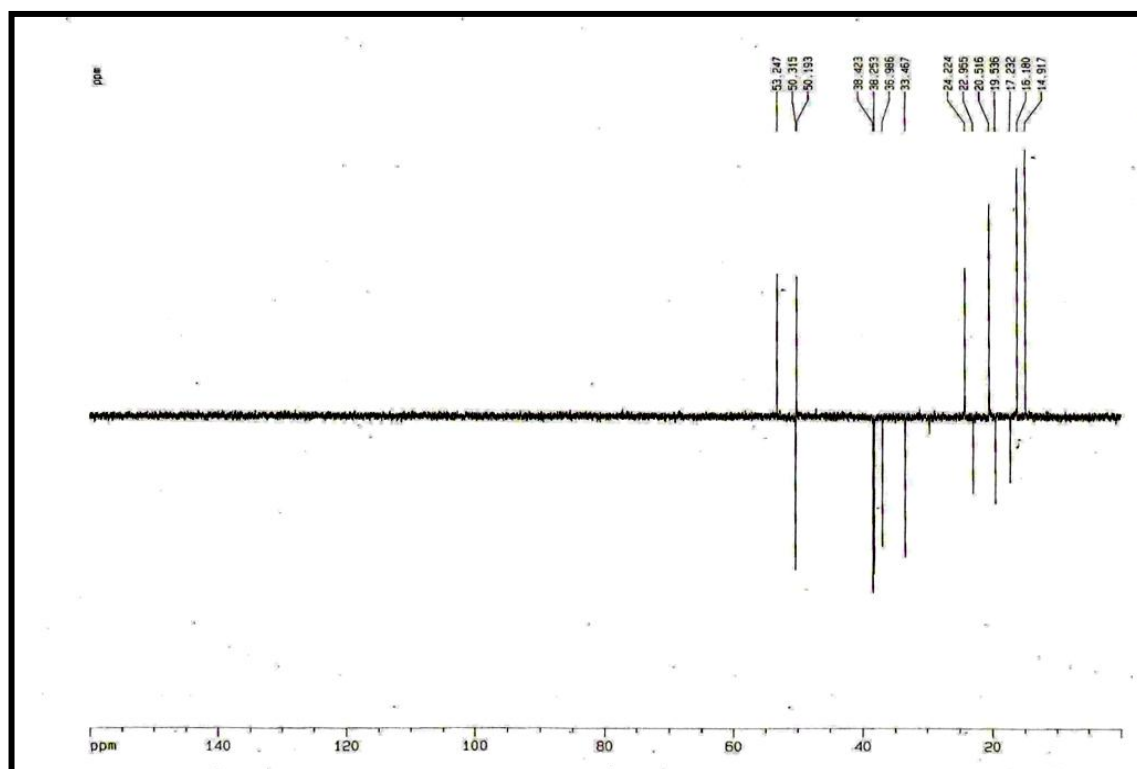


Figura 4.22 – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -DEPT ( $\theta=135$ ) [ $\delta$ , 125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] de XN-3

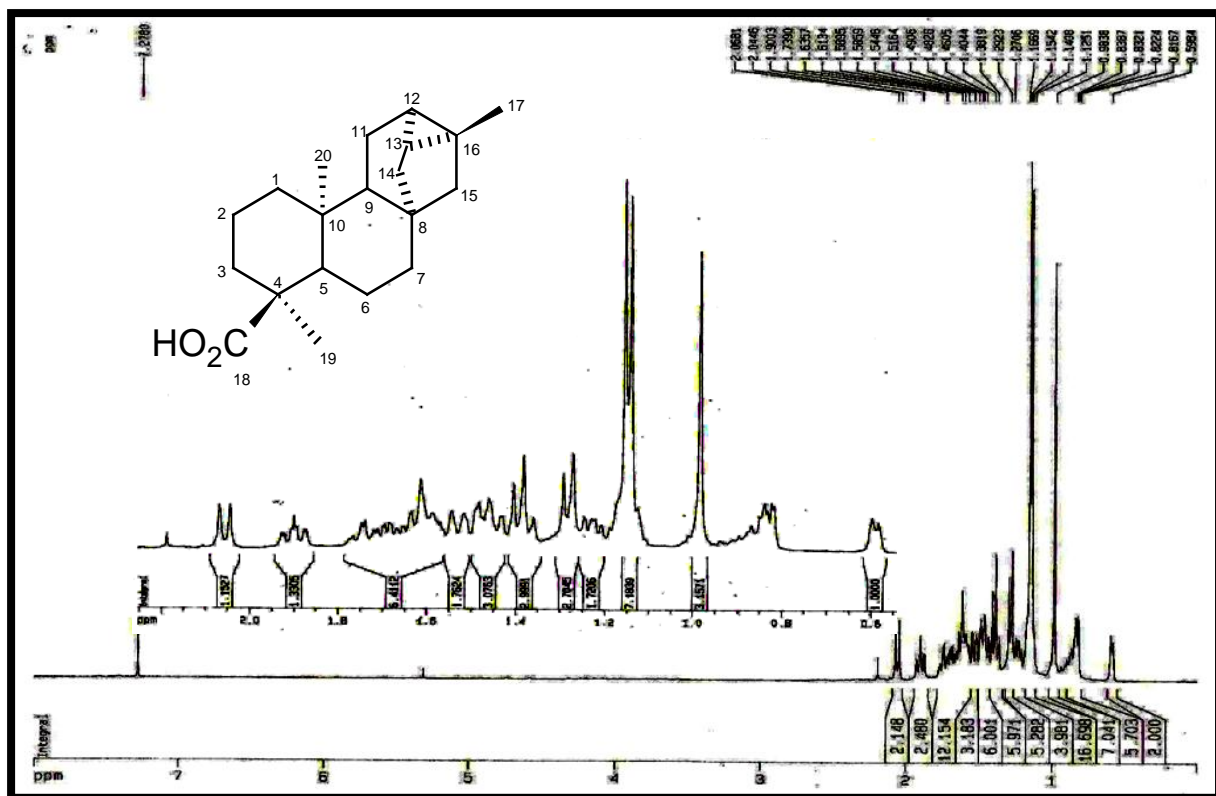


Figura 4.23 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  [ $\delta$ , 500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] de XN-3

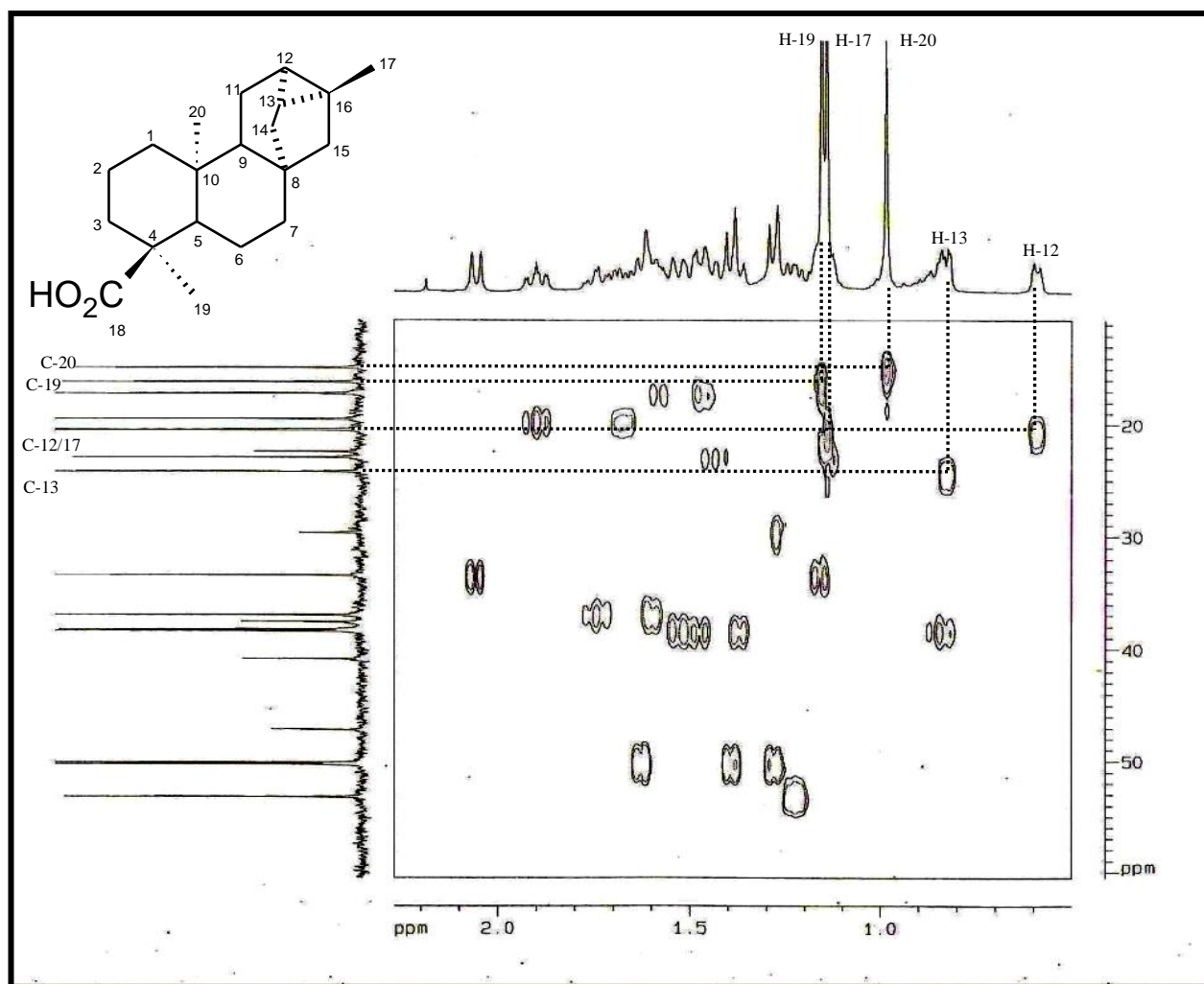


Figura 4.24 – Diagrama de contorno do espectro de RMN bidimensional de correlação heteronuclear <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H com detecção inversa gs-HSQC [ $\delta$ , 500 MHz X 125 MHz, CDCl<sub>3</sub>] de XN-3



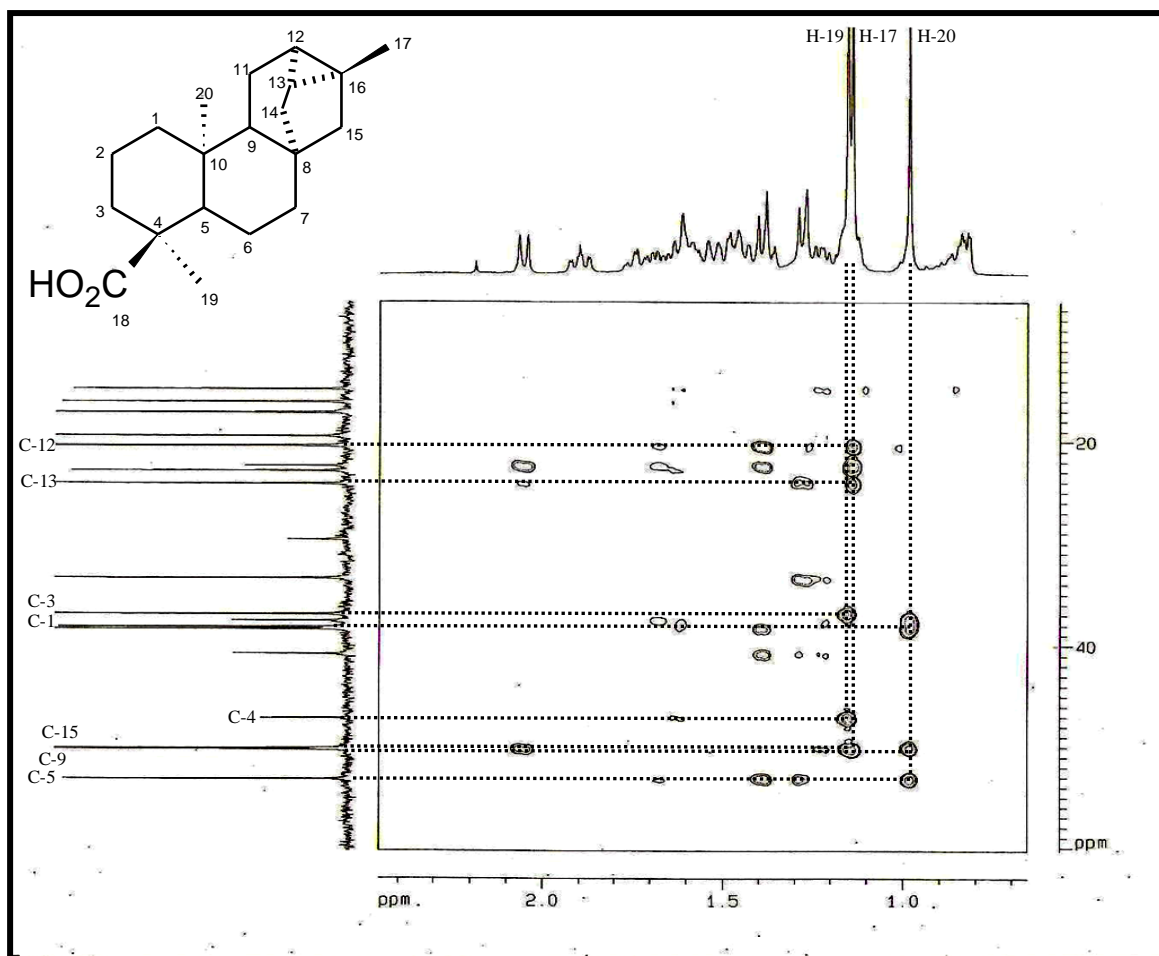
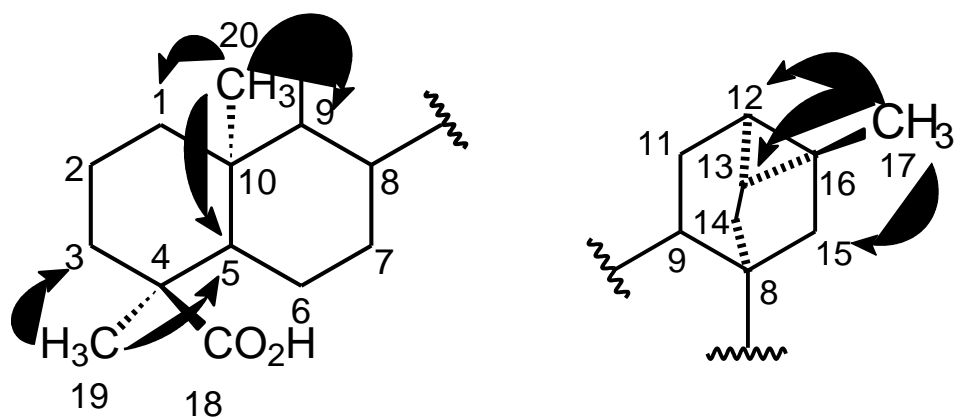


Figura 4.25 – Diagrama de contorno do espectro de RMN bidimensional de correlação heteronuclear  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  com detecção inversa gs-HMBC de XN-3



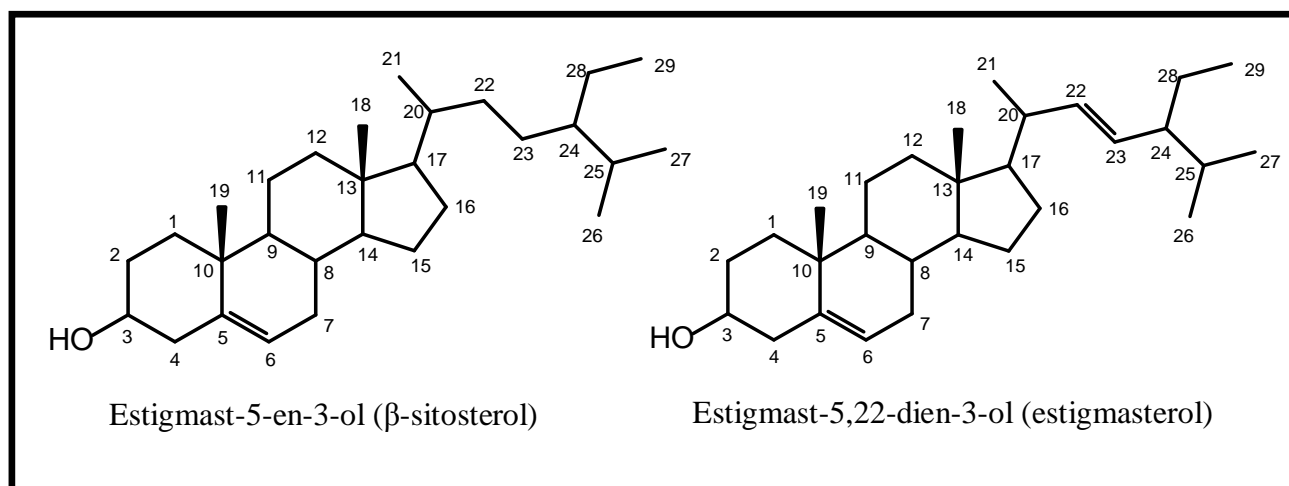
#### 4.4. Determinação Estrutural de XN-4

A partir do extrato hexânico das raízes de *Xylopiia nitida* foi possível obter 17,7 mg de um sólido branco cristalino, solúvel em clorofórmio, homogêneo em CCD, denominado XN-4.

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  de XN-4 (Figura 4.27, pág. 110) mostra absorções de hidrogênios olefínicos em  $\delta$  5,4 (H-6),  $\delta$  5,0 (H-22) e  $\delta$  5,2 (H-23). O espectro apresenta também um multiplete em  $\delta$  3,54 (*m*, H-3) relacionado a um hidrogênio de carbono carbinólico. Os singletos em  $\delta$  0,69 (*s*); 0,81 (*s*); 0,83 (*d*; 7,25 Hz); 0,94 (*d*; 6,25 Hz) e 1,02 (*s*) foram atribuídas a hidrogênios de grupamentos metila.

Observando o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB (Figura 4.26, pág. 110), verificou-se a presença de uma linha espectral intensa em  $\delta$  71,6 referente a um carbono oxigenado, além de 4 absorções relacionadas a cabonos olefínicos em  $\delta$  140,7; 138,2; 129,2 e 121,6 em acordo com os dados já observados no espectro de RMN  $^1\text{H}$ .

Após a análise dos dados de RMN  $^1\text{H}$  de XN-4 e comparação com dados relatados na literatura (MACARI et al., 1990; MOREIRA, 2001) foi possível chegar a conclusão que XN-4 tratava-se da mistura de esteróides estigmast-5-en-3-ol ( $\beta$ -sitosterol) e estigmast-5,22-dien-3-ol (estigmasterol) (Tabela 4.10, pág. 109). Apesar de ser uma mistura de dois compostos bem conhecidos, ainda não havia sido relatada para a espécie *X. nitida*.



**Tabela 4.10**  
**Comparação entre os dados de RMN  $^{13}\text{C}$  de XN-4 ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) e da literatura [MACARI et al., 1990] ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 20 MHz), [MOREIRA, 2001] ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)**

$\delta_{\text{C}}$				
C	XN-4 $\beta$ -Sitosterol	$\beta$ -Sitosterol [Macari et al., 1990]	XN-4 Estigmasterol	Estigmasterol [Moreira, 2001]
1	37,3	37,2	37,3	37,5
2	31,6	31,6	31,6	31,9
3	<b>71,8</b>	<b>71,7</b>	<b>71,8</b>	<b>72,0</b>
4	42,3	42,3	42,3	38,5
5	<b>140,7</b>	<b>141,7</b>	<b>140,7</b>	<b>141,0</b>
6	<b>121,7</b>	<b>121,6</b>	<b>121,7</b>	<b>121,9</b>
7	31,9	31,8	31,9	32,1
8	31,9	31,8	31,9	31,9
9	50,2	50,1	50,2	50,2
10	36,5	36,4	36,5	36,7
11	21,1	21,1	21,1	21,2
12	39,8	39,7	39,7	39,9
13	42,3	42,3	42,3	42,4
14	56,8	56,7	56,9	57,1
15	24,3	24,2	24,7	24,5
16	28,2	28,1	28,2	29,0
17	56,1	56,1	56,0	56,3
18	11,9	11,9	11,9	12,3
19	19,4	19,3	19,4	19,4
20	36,1	36,0	40,5	40,7
21	19,0	18,7	21,1	21,3
22	34,0	33,9	<b>138,3</b>	<b>138,5</b>
23	26,1	26,1	<b>129,3</b>	<b>129,5</b>
24	45,9	45,8	51,2	51,5
25	29,1	29,1	31,9	31,9
26	18,8	19,6	19,0	19,0
27	19,8	18,9	21,1	21,3
28	23,1	23,0	25,4	25,4
29	11,9	11,9	12,2	12,4

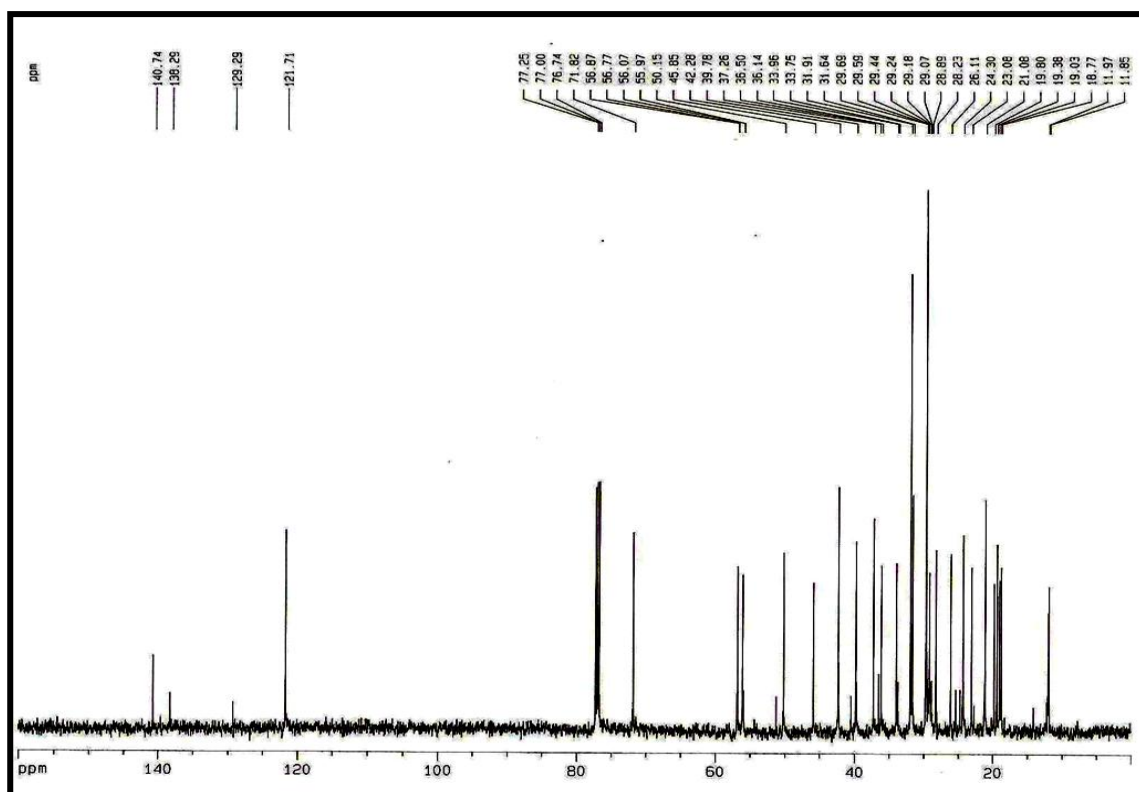


Figura 4.26 – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB [ $\delta$ , 125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] de XN-4

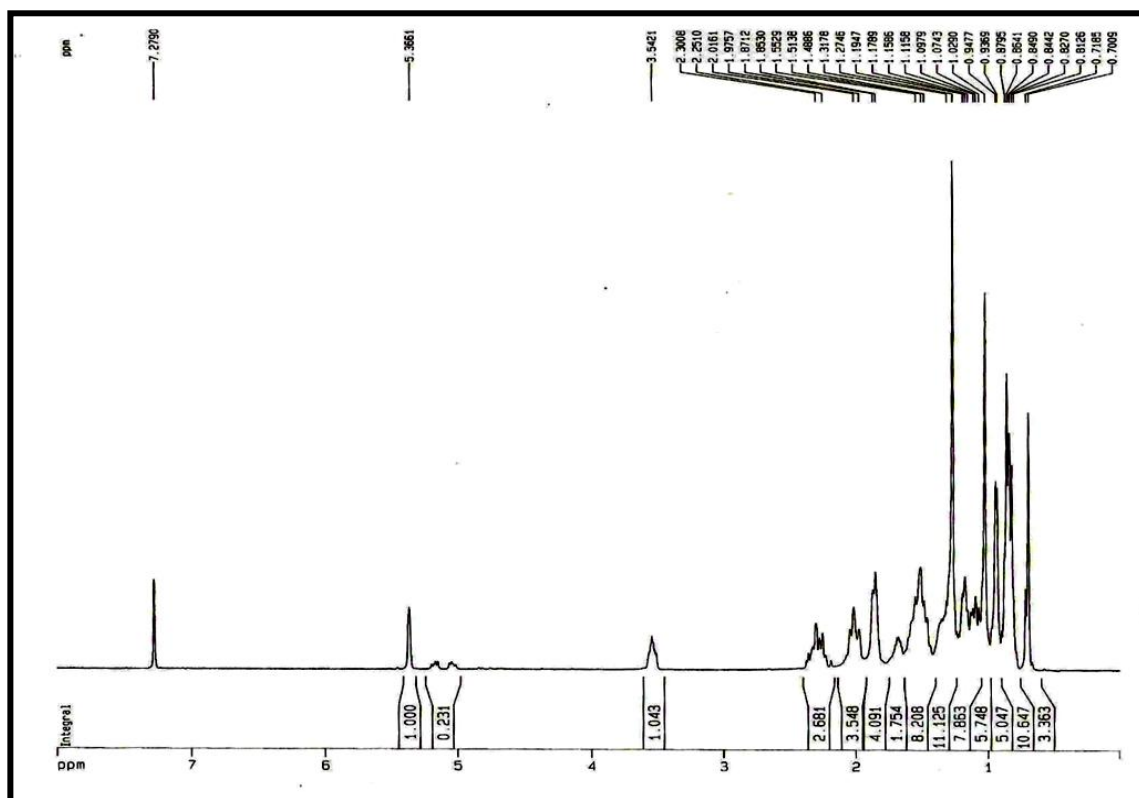


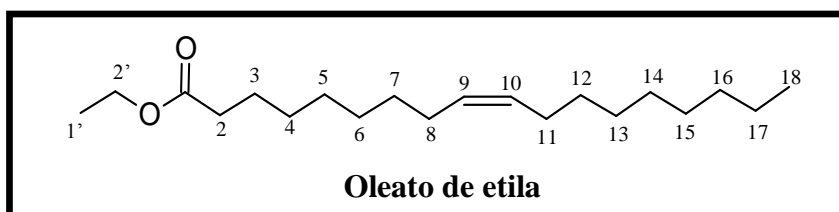
Figura 4.27 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  [ $\delta$ , 500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] de XN-4

#### 4.5. Determinação estrutural de XN-5

A partir do extrato etanólico do caule de *X. nitida* foi possível obter 33,6 mg de um óleo incolor, solúvel em clorofórmio, homogêneo em CCD, denominado XN-5.

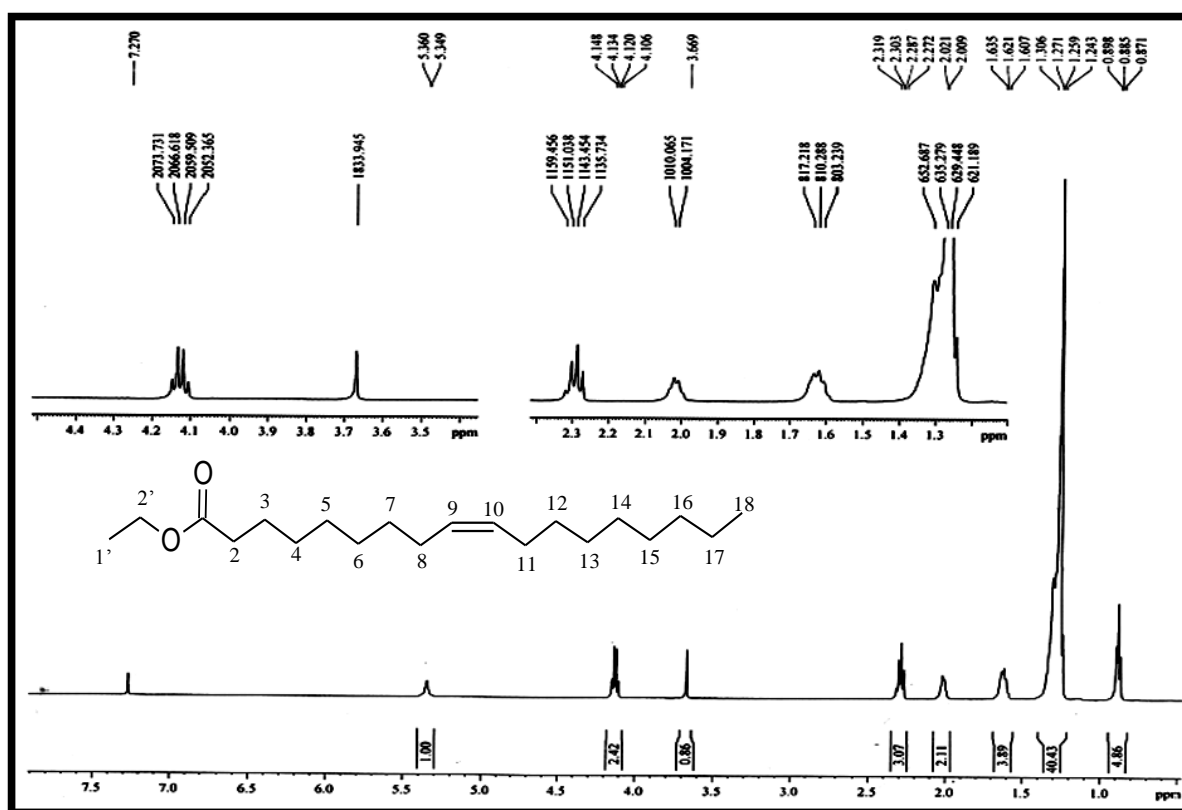
O espectro de massa de XN-5 (Figura 4.30, pág. 113) indica o pico do íon molecular em  $m/z$  285 Daltons.

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 4.28, pág. 112) mostrou sinais característicos de hidrogênios de ácidos graxos e derivados. Os tripletos em  $\delta$  0,88 ( $J = 6,7$  Hz, H-18) e 2,29 ( $J = 7,5$  Hz, H-2) ppm foram relacionados ao grupo metil terminal e ao metileno  $\alpha$  à carbonila, respectivamente. O multiplete em  $\delta$  5,35 (H-9 e H-10) ppm foi inferido aos hidrogênios olefínicos, enquanto que o multiplete em  $\delta$  2,02 (H-8 e H-11) ppm aos hidrogênios alílicos da ligação dupla. Os dois multipletos em  $\delta$  1,62 (H-3) e  $\delta$  1,27 (H-4 a H-7, H-12 a H-17) ppm foram relacionados ao metileno  $\beta$  à carbonila e os outros metilenos da cadeia carbônica, respectivamente. A presença de um quarteto desprotegido em  $\delta$  4,12 ( $J = 7,1$  Hz) ppm, relacionado a um grupo metileno oxigenado, permitiu a proposição de que XN-5 se tratava de um éster. Esta proposta foi confirmada pelo sinal em  $\delta$  174,2 no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB (Figura 4.29, pág. 113) característico de carbonila de éster. No mesmo espectro também foi possível confirmar a presença da ligação dupla dissustituída a partir dos sinais em  $\delta$  130,2 e 130,0 ppm e a presença do metileno oxigenado em  $\delta$  60,38 ppm. Os dois sinais em  $\delta$  14,52 e 14,38 ppm foram relacionados ao carbono metílico do grupo etóxi e o carbono C-18 da cadeia carbônica. Os dados obtidos através dos espectros de massa e RMN, bem como comparação com os dados da literatura (MARCEL et al., 1997) permitiram propor que XN-5 tratava-se do oleato de etila.



**Tabela 4.11**  
**Dados de RMN  $^1\text{H}$  de XN-5 ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)**

H	XN-5
2	2,29 (t; 7,5 Hz)
3	1,62 (m)
4 - 7	1,27 (m)
8	2,02 (m)
9-10	5,35 (m)
11	2,02 (m)
12-17	1,27 (m)
18	0,88 (t; 6,7 Hz)
1'	1,27 (m)
2'	4,12 (q; 7,1 Hz)



**Figura 4.28 – Espectro de  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , 500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de XN-5**

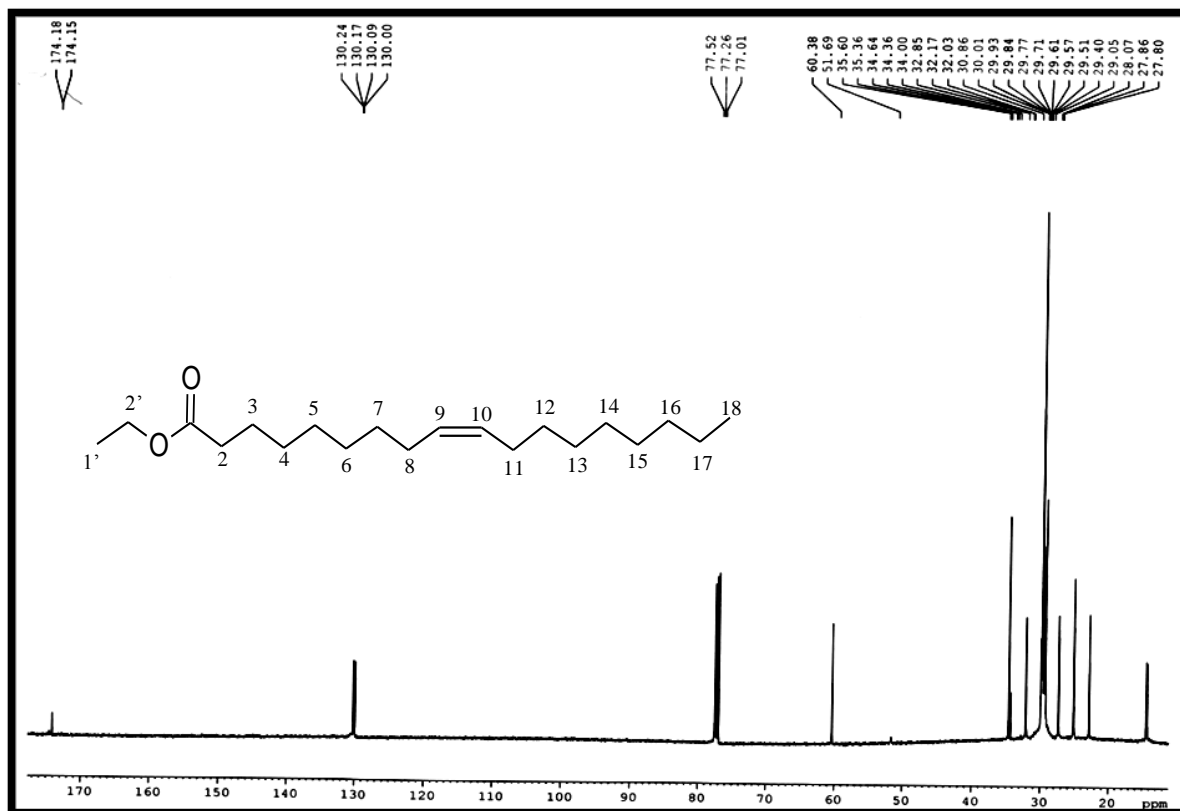


Figura 4.29 – Espectro de  $^{13}\text{C}$ -BB ( $\delta$ , 125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de XN-5

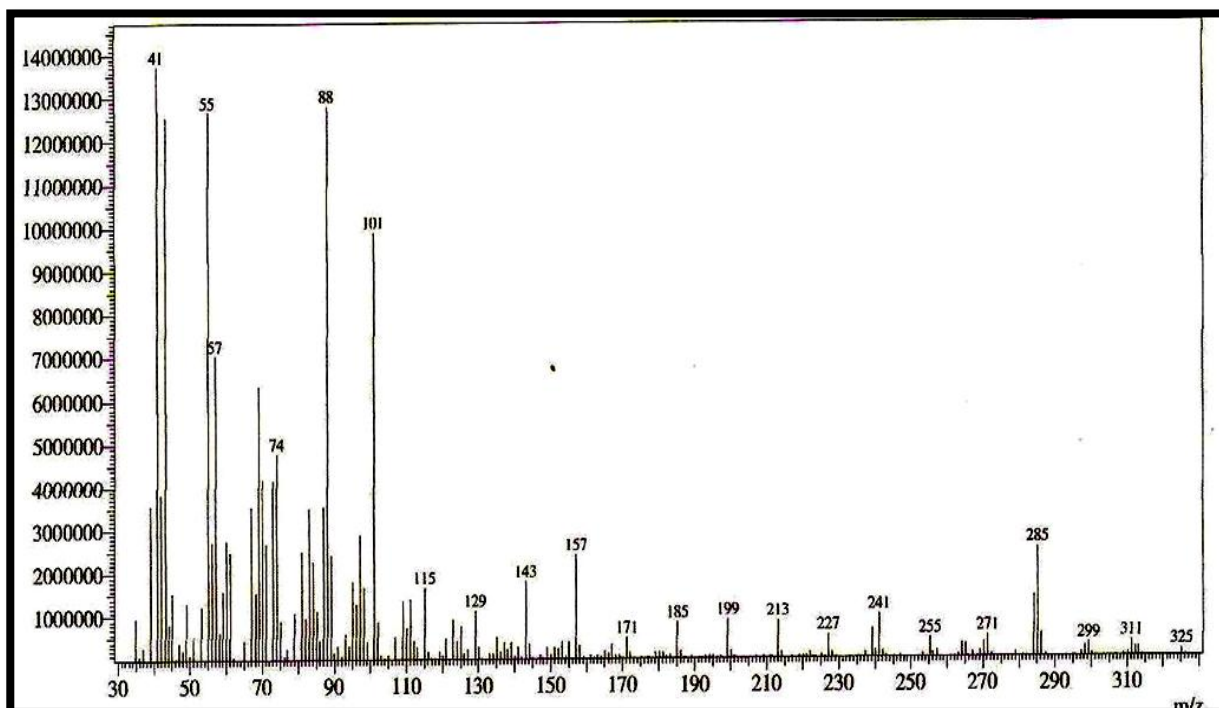


Figura 4.30 – Espectro de massa (impacto eletrônico 70 eV) de XN-5





**CAPÍTULO**

**5**

**PARTE EXPERIMENTAL**

## **5. PARTE EXPERIMENTAL**

### **5.1. Métodos Cromatográficos**

#### 5.1.1. Cromatografia líquida em coluna aberta (CC)

As cromatografias de adsorção foram realizadas utilizando-se gel de sílica 60 (0,063-0,200 mm). O comprimento e diâmetro das colunas variaram de acordo com as alíquotas das amostras e quantidades de sílica a serem utilizadas. Para a eluição foram utilizados os solventes: hexano, diclorometano, acetato de etila e metanol assim como misturas binárias desses solventes em ordem crescente de polaridade.

#### 5.1.2. Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

Na cromatografia em camada delgada (CCD) foram utilizadas cromatoplasmas de gel de sílica 60 ( $\Phi$   $\mu$ m 2 – 25) sobre alumínio, da Merck (com indicador de fluorescência na faixa de 254 nm).

A revelação das substâncias nas placas analíticas de sílica, foi realizada por exposição à irradiação na faixa do ultravioleta (UV) em aparelho Spectroline modelo ENF 240 C/F com dois comprimentos de onda (254 e 366 nm) e por aspersão com solução de vanilina ( $C_8H_8O_3$ ) em ácido perclórico ( $HClO_4$ ) e etanol ( $C_2H_5OH$ ), seguida de aquecimento em chapa elétrica a 120°C por aproximadamente 3 minutos.

### **5.2. Métodos Espectrométricos**

#### 5.2.1. Espectrometria na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros na região do IV foram obtidos em Espectrômetro Perkin Elmer, modelo FT-IR 1000 da central analítica do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará (DQOI-UFC) utilizando pastilhas de NaCl.

### 5.2.2. Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM) e com Detecção de Ionização por Chama (CG-DIC)

Os espectros de massas dos óleos essenciais e dos constituintes não voláteis foram obtidos em Espectrômetro de Massa SHIMADZU QP2010, acoplado a Cromatógrafo Gás-Líquido provido de coluna capilar DB-5 com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e filme de 0,25  $\mu\text{m}$ , utilizando um gradiente de aumento de temperatura de 4  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  de 70  $^{\circ}\text{C}$ -180  $^{\circ}\text{C}$  e 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  de 180  $^{\circ}\text{C}$ -280  $^{\circ}\text{C}$ , sendo a temperatura do injetor e do detector de 250  $^{\circ}\text{C}$  e 280  $^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Como gás de arraste foi utilizado gás hélio com um fluxo de 1,5 ml/min. A análise por CG-DIC foi realizada em um cromatógrafo Varian CP-3380, utilizando uma coluna CSil8-Varian 30 m x 0,25 de diâmetro interno e filme de 0,25  $\mu\text{m}$ , utilizando mesma razão de aquecimento usada em CG-EM, e usando hidrogênio como gás de arraste. As análises foram realizadas na central analítica do Laboratório de Bioprocessos (EMBRAPA-CE).

### 5.2.3. Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ) e Carbono-13 (RMN  $^{13}\text{C}$ ) uni e bidimensionais, foram obtidos à temperatura ambiente, em espectrômetros Bruker, modelos Avance DPX-300 e Avance DRX-500, pertencentes ao Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear (CENAUREMN), operando na frequência do hidrogênio a 300,13 MHz e 500,13 MHz, e na frequência do carbono a 75,47 MHz e 125,75 MHz, respectivamente.

Os espectros unidimensionais de RMN  $^{13}\text{C}$  foram efetuados sob desacoplamento total de hidrogênios. Quantidades variadas de amostras foram dissolvidas em 0,5 mL de  $\text{CDCl}_3$  e acondicionadas em tubos de RMN de 5 mm. Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) foram expressos em partes por milhão (ppm) e foram referenciados para o RMN  $^1\text{H}$  pelo pico do hidrogênio pertencente a fração de clorofórmio não-deuterada ( $\delta$  7,27) e para RMN  $^{13}\text{C}$  pelo pico central do tripleto a  $\delta$  77,0 do clorofórmio deuterado. O padrão de hidrogenação dos carbonos em RMN  $^{13}\text{C}$  foi determinado a partir da utilização da técnica DEPT com o ângulo de nutação ( $\theta$ ) de 135 $^{\circ}$ .

### 5.3. Ponto de Fusão

Os pontos de fusão foram determinados em um equipamento de microdeterminação Meter, com placa aquecedora modelo FP 90, pertencente ao Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará. As determinações foram realizadas com gradiente de aquecimento de 3°C/min.

### 5.4. Coleta da Planta

As folhas, caule e raízes de *Xylopiia nitida* foram coletadas na Serra do Araripe, Crato, no estado do Ceará. A classificação botânica foi realizada pelo Dr. Edson de Paula Nunes, do Departamento de Biologia da Universidade Federal do Ceará. As exsicatas foram depositadas no Herbário Prisco Bezerra, Departamento de Biologia da Universidade Federal do Ceará, registradas sob os 24.716 e 23.060 (Figura 5.1).



Figura 5.1 – Foto da exsicata da espécie *Xylopiia nitida* Dunal

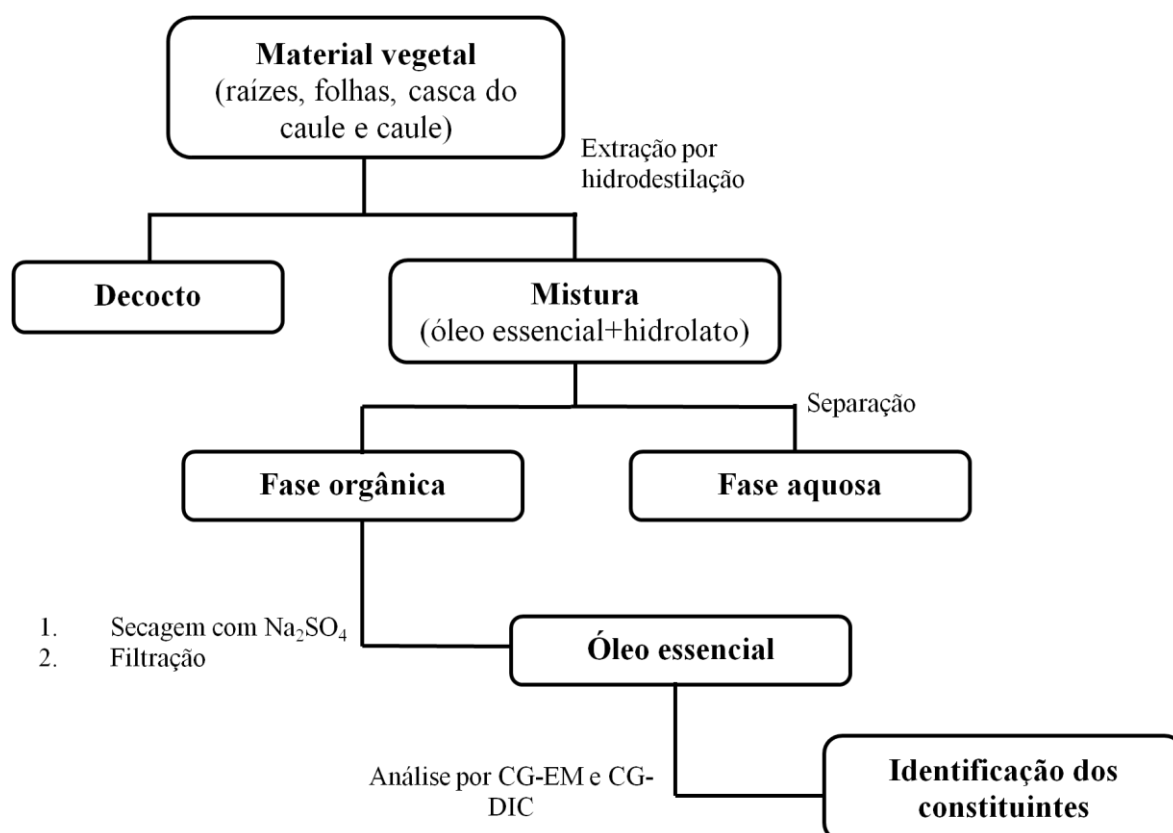
### 5.5. Extração do Óleo essencial de *Xylopiia nitida* Dunal

As amostras das folhas (105 g), raízes (424 g), caule (470 g) e casca do caule (270 g) de *X. nitida* foram acondicionadas separadamente em balões de 5 L, juntamente com cerca de 2 L de água destilada. Ao balão, posicionado em uma manta aquecedora, foi acoplado um

doseador do tipo Cleavenger e um condensador. O sistema foi aquecido e o material submetido a hidrodestilação por 2 h. Após terminada a extração, a fase orgânica foi separada do hidrolato, seca com sulfato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e posteriormente filtrada, obtendo-se os óleos essenciais (Fluxograma 5.1). Na tabela 5.1, encontram-se os dados sobre os óleos essenciais obtidos de *X. nitida*.

**Tabela 5.1 – Extração dos Óleos Essenciais de *X. nitida***

Parte da Planta	Sigla	Massa	Óleo Essencial		
			Massa (mg)	Volume (mL)	Rendimento (%)
<b>Folhas</b>	OEXNF	105 g	339,0	1,1	0,323
<b>Raizes</b>	OEXNR	424 g	340,1	1,6	0,08
<b>Caule</b>	OEXNC	470 g	12,4	0,1	0,003
<b>Casca do caule</b>	OEXNCC	270 g	307,0	1,0	0,114



**Fluxograma 5.1 – Método de extração do óleo essencial das raízes, folhas, casca do caule e caule.**

## 5.6. Preparação do extrato hexânico das raízes de *Xylopiia nitida* Dunal

Na preparação do extrato das raízes de *Xylopiia nitida*, foram utilizados 1,02 Kg das raízes trituradas que foram extraídas com hexano à frio por um período de 7 dias. O extrato bruto seco foi obtido através da remoção do solvente à pressão reduzida, em rota- evaporador, resultando em 16 g (1,57 %) de um material viscoso amarelo escuro denominado RXNH.

## 5.7. Obtenção e análise de RXNH-1

O extrato RXNH apresentou-se como uma mistura de um sólido branco e um óleo amarelo claro. Uma alíquota da mistura (4,2 g) foi lavada com hexano gelado, seguido de filtração à vácuo. Através deste procedimento foram obtidos 2,7 g de um sólido branco amorfo denominado RXNH-1.

Uma análise preliminar deste material por CCD mostrou duas manchas bem resolvidas e próximas (rfs 0,35 e 0,43) quando eluído em diclorometano. A análise por RMN  $^1\text{H}$  (Figura 5.2) e comparação de dados da literatura (CÂMARA 1994; YUAN-WAH & HARRISON, 1997) permitiu identificar a presença de sinais característicos de ácidos diterpênicos do tipo caurano (H-13 e H-17) e traquilobano na mistura.

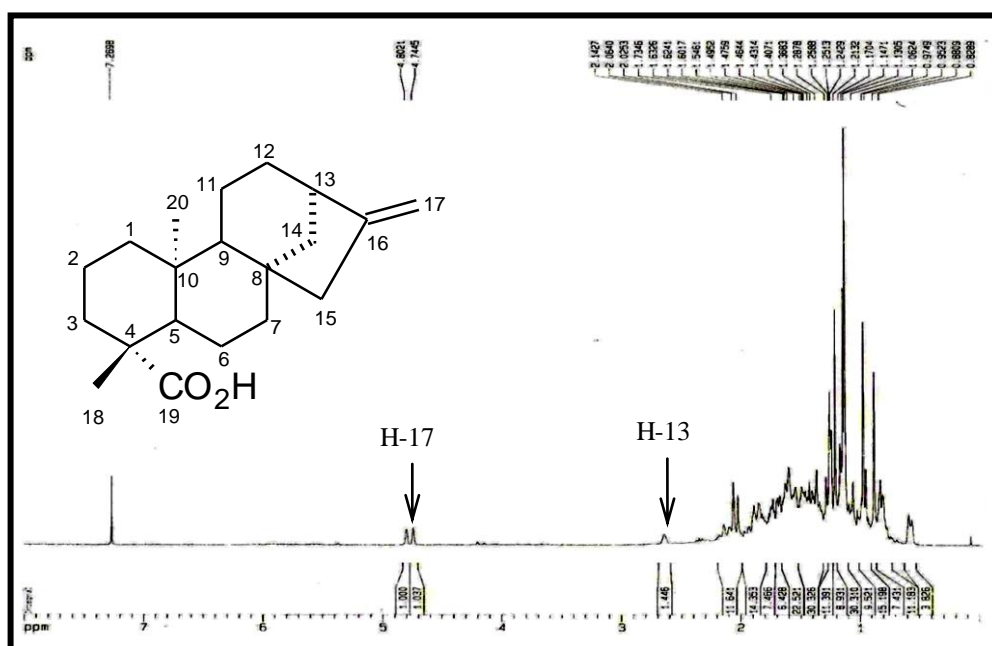


Figura 5.2 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de RXNH-1

Vieira, M. G. S. – Estudo químico de *Xylopiia nitida* Dunal

## 5.8. Tratamento cromatográfico de RXNH-1

### 5.8.1. Isolamento de XN-1

Uma alíquota de 1,00 g de RXNH-1 foi adsorvida em 4,5 g de gel de sílica e acondicionada sobre 58,0 g de gel de sílica em uma coluna de vidro de 250 mL. Na eluição foram utilizados os solventes hexano, diclorometano e acetato de etila, bem como suas misturas binárias em ordem crescente de polaridade, resultando em 64 frações de 10 mL. As frações obtidas foram reunidas de acordo com suas semelhanças após análise comparativa por CCD.

A fração 5-10 (3,1 mg, 0,003%) denominada XN-1, eluída com hexano/diclorometano 10%, apresentou-se como um óleo incolor homogêneo em CCD.

Análise por RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (uni e bidimensionais), EM e IV de XN-1 permitiu identificar XN-1 como sendo o hidrocarboneto diterpênico denominado (-)-traquilobano (ver determinação estrutural, item 4.1, pág. 78).

### 5.8.2. Isolamento de XN-2

A fração 40-59 (163,2 mg) foi adsorvida em 835,4 mg de gel de sílica e acondicionada em 10,1 g de gel de sílica em uma coluna de vidro. A eluição foi realizada pelos solventes hexano e diclorometano, assim como misturas binárias destes solventes em ordem crescente de polaridade (Tabela 5.2, pág. 120). Foram obtidas 96 frações de 7 mL as quais foram reunidas de acordo com suas semelhanças após análise comparativa por CCD.

A fração 59-63 (13,5 mg), denominada XN-2, apresentou-se como um sólido branco amorfo, solúvel em clorofórmio com p.f. 129-130 °C e homogêneo em CCD (r.f. 0,43 em diclorometano).

Análise por RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (uni e bidimensionais), EM e IV de XN-2 permitiu identificá-lo como sendo o diterpeno denominado ácido traquiloban-19-óico (ver determinação estrutural, item 4.2, página 87).

Um sólido branco cristalino foi obtido com a reunião das frações 80-94 (7,7 mg), homogêneo em CCD e solúvel em clorofórmio. A análise por RMN  $^1\text{H}$  mostrou tratar-se da mistura de ácido caur-16-en-19-óico e de outro diterpeno traquilobânico.

**Tabela 5.2 – Resultado da coluna cromatográfica da fração 40-59 RXNH-1**

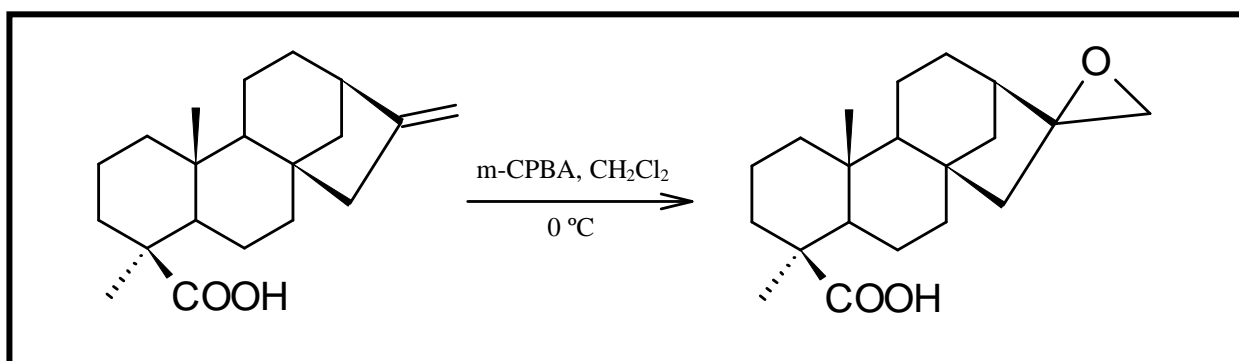
ELUENTE	FRAÇÕES	PESO (mg)
Hexano	2-9	6,1
Hex/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 30-50%	59-63	13,5
Hex/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 50-90%	64-80	99,8
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	80-94	7,7

### 5.9. Reação de epoxidação de RXNH-1

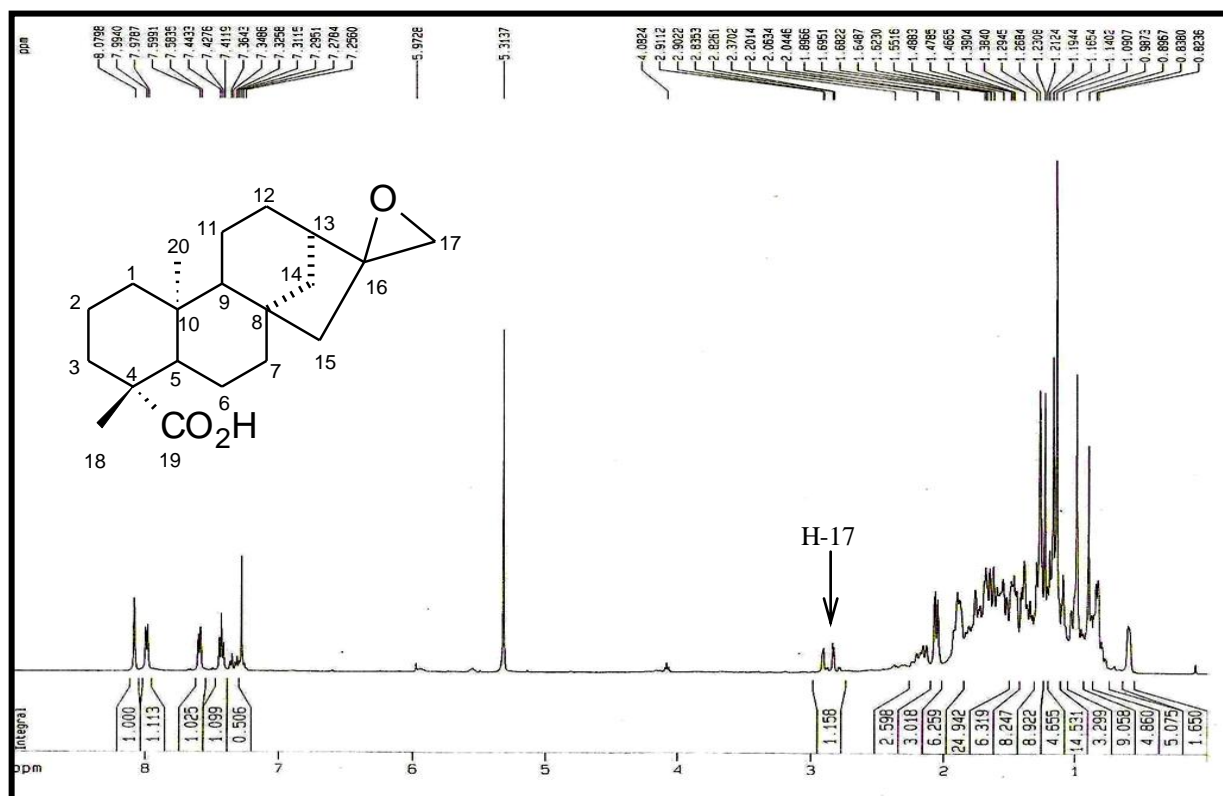
Uma amostra de 494,5 mg de RXNH-1 foi dissolvida em 10 mL de diclorometano. Em seguida, uma solução de 611,9 mg de *m*-CPBA em 10 mL de diclorometano foi sendo adicionada gota à gota a amostra. A mistura foi levada à 0°C em banho de gelo. A reação foi acompanhada por CCD.

A reação foi terminada com a lavagem dos produtos por uma solução de saturada de NaHCO<sub>3</sub>. O diclorometano foi removido em rotaevaporador sob pressão reduzida. Após a secagem o produto, denominado RXNH-1 EPOX, apresentou 177,3 mg com um rendimento de 35,9 %.

A formação do produto foi confirmada através da análise por RMN <sup>1</sup>H (Figura 5.4, pág. 121), onde é possível observar claramente o desaparecimento dos sinais de hidrogênios olefínicos H-17 do ácido caur-16-en-19-óico e o aparecimento de sinais relativos aos hidrogênios do anel epóxido de seu provável derivado o ácido 16,17-epóxi-cauran-19-óico.

**Figura 5.3 – Reação de epoxidação do ácido caur-16-en-19-óico**





**Figura 5.4 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  [ $\delta$ , 500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] de RXNH-1 EPOX**

### 5.9.1. Isolamento de XN-3

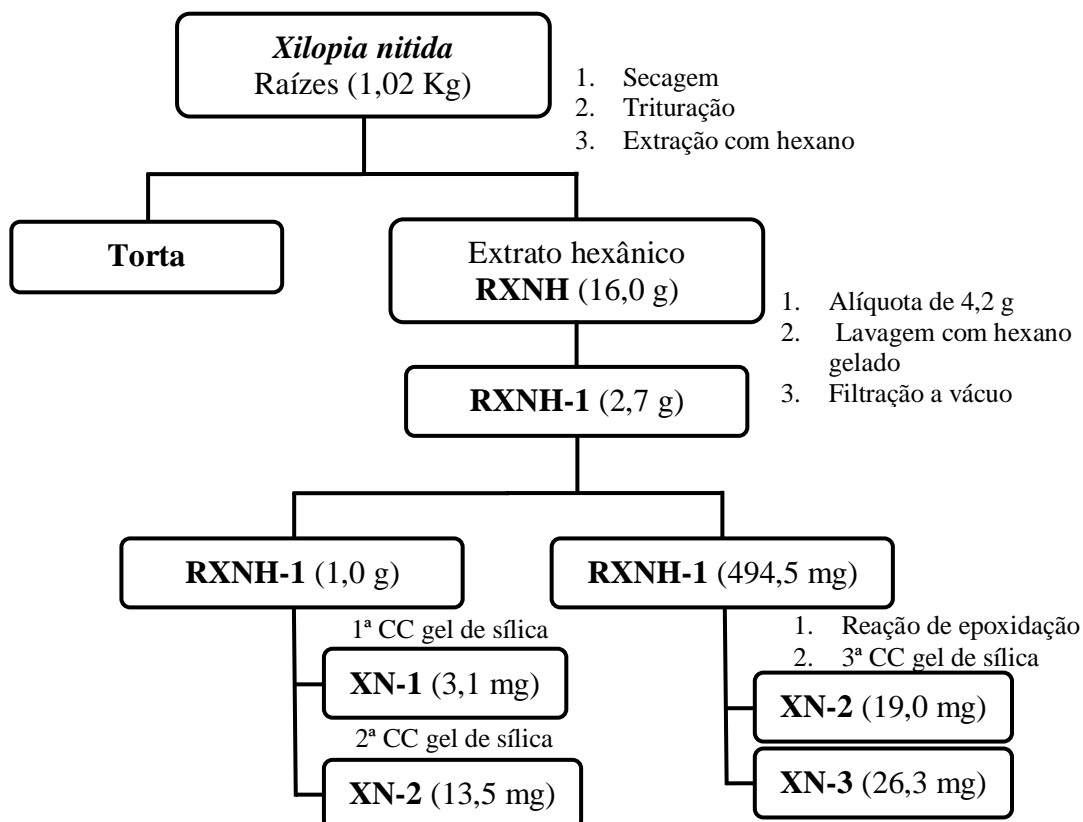
177,3 mg de RXNH-1 EPOX foram adsorvidos em 201,5 mg de gel de sílica e acondicionados em 16,6 g de gel de sílica. Como eluentes, foram utilizados os solventes hexano, diclorometano e acetato de etila, assim como suas misturas binárias em ordem crescente de polaridade. A coluna resultou em 75 frações de 7 mL, as quais foram reunidas de acordo com suas semelhanças após análise comparativa por CCD. Foram reunidas as frações 41-47 (19,0 mg) e 54-61 (26,3 mg) eluídas em Hex/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  70% e  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /AcOEt 10%, respectivamente (Tabela 5.3, pág. 122).

Através de comparação por CCD e por análise de RMN  $^1\text{H}$  foi possível concluir que a fração 41-47 (19,0 mg) tratava-se do composto XN-2. A fração 54-61 (26,3 mg), denominada XN-3 apresentou-se homogênea em CCD (r.f. 0.35), com p.f. de 132-134 °C e solúvel em clorofórmio.

Análise por RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (uni e bidimensionais), EM e IV de XN-2 permitiu identificá-lo como sendo o diterpeno ácido traquiloban-18-óico (ver determinação estrutural, item 4.3, página 99). Esta substância é epímera em C-4 do ácido traquiloban-19-óico.

**Tabela 5.3 – Resultado da coluna cromatográfica de RXNH-1 EPOX**

ELUENTE	FRAÇÕES	PESO (mg)
Hex/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 70%	41-47	19,0
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	48-53	
$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10%	54-61	26,3
$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10-50%	62-75	13,4



**Fluxograma 5.2 – Isolamento dos constituintes não-voláteis do extrato hexânico das raízes de *X. nitida***

### 5.10. Preparação do extrato hexânico e etanólico do caule de *Xylopia nitida* Dunal

O extrato do hexânico do caule de *Xylopia nitida* (XNHC) foi preparado a partir de 2,1 Kg de material triturado. O extrato foi concentrado em rota-evaporador a pressão reduzida, resultando em 2,3 g (0,11%) de extrato bruto. O extrato etanólico do caule de *Xylopia nitida* (XNEC) foi preparado após a preparação de XNHC, fornecendo 45,1 g (2,1%) de extrato bruto.

#### 5.10.1. Tratamento cromatográfico de XNHC

O extrato hexânico do caule de *X. nitida* (XNHC) foi submetido a uma cromatografia em coluna sobre gel de sílica. Uma alíquota de 1,5 g de XNHC foi adsorvido em 7,0 g de gel de sílica e acondicionado em 12,8 g da mesma fase estacionária. Os solventes utilizados foram hexano, diclorometano, acetato de etila e metanol, resultando em quatro frações (Tabela 5.4).

**Tabela 5.4 – Resultados da coluna cromatográfica de XNHC.**

ELUENTE	FRAÇÕES	PESO (mg)
Hexano	XNHC-HEX	164,1
Diclorometano	XNHC-DCM	680,5
Acetato de etila	XNHC-AcOEt	545,3
Metanol	XNHC-MeOH	65,7

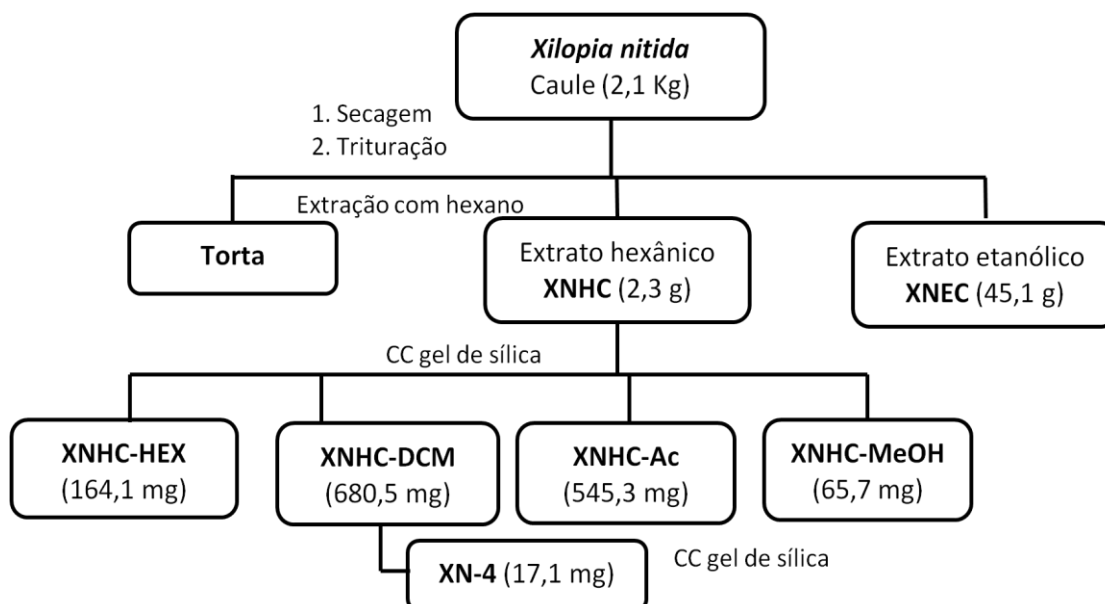
##### 5.10.1.1. Isolamento de XN-4

A fração XNHC-DCM foi submetida a uma cromatografia em coluna sobre gel de sílica. Uma alíquota de 515,2 mg de XNHC-DCM foi adsorvida em 1,54 g de gel de sílica e acondicionado em 33,2 g da mesma fase estacionária. Foram utilizados como eluentes: hexano, diclorometano, acetato de etila e metanol, bem como suas misturas binárias em ordem crescente de polaridade. A coluna resultou em 123 frações de 10 mL, as quais foram reunidas de acordo com suas semelhanças após análise comparativa por CCD, reduzindo para nove o número de frações (Tabela 5.5, pág. 124).

**Tabela 5.5 – Resultado da coluna cromatográfica de XNHC-DCM.**

ELUENTE	FRAÇÃO	PESO (mg)
Hex/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 30%	38-45	36,3
Hex/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 40%	46-54	56,7
	56-61	16,4
Hex/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 50%	62-64	4,4
Hex/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 60%	65-78	43,5
Hex/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 80%	79-89	34,8
Hex/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 90%	90-104	58,1
100% CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	105-115	29,6
100% MeOH	116-120	192,0

A fração 116-120 apresentou uma discreta formação de cristais. O sólido foi extraído da mistura utilizando n-hexano o que resultou no isolamento de 17,7 mg da substância denominada XN-4, homogênea em CCD e solúvel em clorofórmio. Análise por RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C de XN-4 permitiu identificá-lo como sendo uma mistura dos esteróis β-sitosterol e estigmasterol. (ver determinação estrutural, item 4.4, página 108).



**Fluxograma 5.3 – Isolamento de XN-4 a partir do extrato hexânico do caule de *X. nitida***

### 5.10.2 Tratamento cromatográfico de XNEC

O extrato etanólico do caule de *X. nitida* (XNEC) foi submetido a uma partição líquido-líquido. 45,1 g de XNEC foram dissolvidos em 400 mL de etanol e a solução foi transferida para um funil de separação. A solução foi submetida a extração pelos seguintes solventes hexano, diclorometano, acetato de etila e n-butanol (Tabela 5.6).

**Tabela 5.6 – Resultados da coluna cromatográfica de XNEC.**

ELUENTE	FRAÇÕES	VOLUME (mL)	PESO (g)
Hexano	XNEC-HEX	400	0,7
Diclorometano	XNEC-DCM	500	4,6
Acetato de etila	XNEC-AcOEt	400	1,5
n-Butanol	XNEC-BuOH	300	3,3

#### 5.10.2.1. Isolamento de XN-5

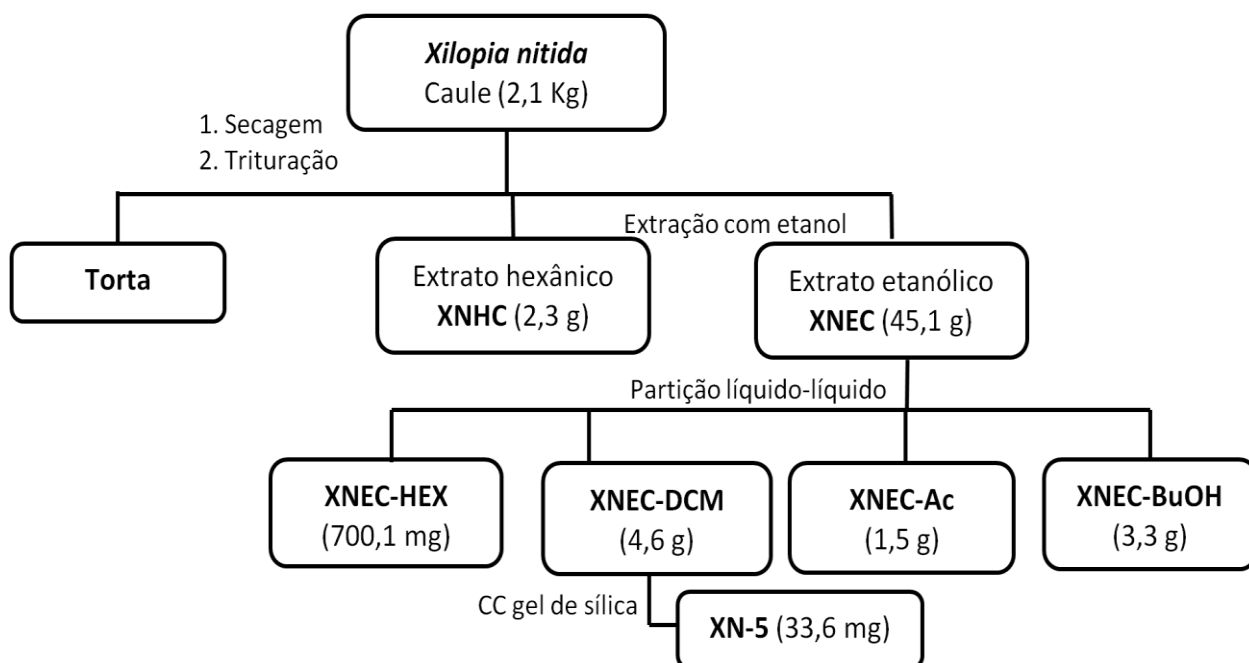
A fração XNEC-HEX foi submetida a uma cromatografia em coluna sobre gel de sílica. Uma alíquota de 604,6 mg de XNEC-HEX foi adsorvida em 2,66 g de gel de sílica e acondicionado em 40,83 g da mesma fase estacionária. Foram utilizados como eluentes: hexano, diclorometano, acetato de etila e metanol, bem como suas misturas binárias em ordem crescente de polaridade. A coluna resultou em 101 frações de 10 mL, as quais foram reunidas de acordo com suas semelhanças após análise comparativa por CCD, reduzindo para treze o número de frações (Tabela 5.7, pág.126).

A fração 51-57 (33,6 mg) denominada XN-5, eluída com hexano/diclorometano 60%, apresentou-se como um óleo incolor homogêneo em CCD.

Análise por RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (uni e bidimensionais), EM de XN-5 permitiu identificá-lo como sendo o éster etílico denominado oleato de etila (ver determinação estrutural, item 4.5, pág. 111).

Tabela 5.7 – Resultado da coluna cromatográfica de XNEC-HEX.

ELUENTE	FRAÇÃO	PESO
100% Hex	2-5	7,8 mg
Hex/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 10%	17-33	1,7 mg
Hex/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 50%	45-50	10,5 mg
Hex/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 60%	51-57	33,6 mg
Hex/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 80%	58-71	8,1 mg
100% CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	72-75	1,8 mg
	76-77	0,9 mg
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /AcOEt 10%	78-82	7,8 mg
	83-90	4,7 mg
	91-92	45,2 mg
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /AcOEt 20%	93-95	80,6 mg
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /AcOEt 50%	96-98	145,6 mg
100 % MeOH	99	18,0 mg
	100-101	75,6 mg

Fluxograma 5.4 – Isolamento de XN-5 a partir do extrato etanólico do caule de *X. nitida*

**CAPÍTULO**

**6**

**CONCLUSÃO**





## 6. CONCLUSÕES

Através de análise por CG-EM permitiu a identificação de 51 constituintes para OEXNR, 24 constituintes para OEXNF, 19 constituintes para OEXNCC e 22 constituintes para OEXNC.

Os componentes majoritários de OEXNR foram: *cis-m*-menta-2,8-dieno, traquilobano e *trans-m*-menta-2,8-dieno. O OEXNF teve como majoritários os compostos: espatulenol, guaiol e óxido de cariofileno. OEXNCC apresentou como majoritários os compostos: guaiol, bulnesol e  $\beta$ -pineno. Por fim, o OEXNC apresentou os seguintes compostos majoritários: guaiol, ácido hexadecanóico e bulnesol.

Dados da literatura revelam que óleos essenciais de *Xylopi*a apresentam atividade antimicrobiana (BROPHY, 1998) e acaricida (PONTES et al., 2007). Estes dados tornam interessante a avaliação das atividades biológicas do óleo essencial de *X. nitida* que podem ser promissoras.

O estudo químico dos extratos hexânicos das raízes e caule de *X. nitida* Dunal, levou ao isolamento e caracterização estrutural de três diterpenos do tipo traquilobano, denominados (-)-traquilobano, ácido traquiloban-19-óico e ácido traquiloban-18-óico. Dois fitoesteróides amplamente relatados na literatura também foram isolados em mistura,  $\beta$ -sitosterol e estigmasterol. Um éster etílico denominado oleato de etila também foi obtido a partir do caule. Embora todas as substâncias já tenham sido descritos na literatura, todas as substâncias são relatadas pela primeira vez na espécie, sendo o diterpeno (-)-traquilobano inédito no gênero *Xylopi*a.

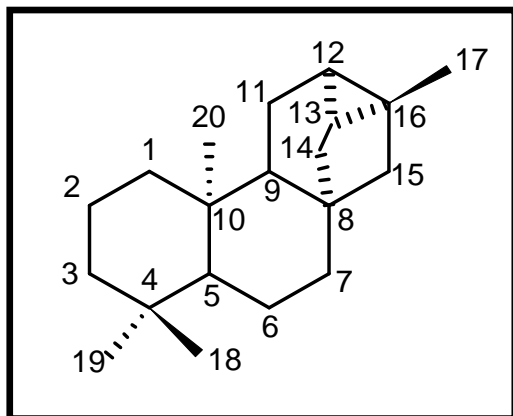
**CAPÍTULO**

**7**

**CONSTANTES FÍSICAS E  
DADOS  
ESPECTROSCÓPICOS**



## 7. CONSTANTES FÍSICAS E DADOS ESPECTROSCÓPICOS DAS SUBSTÂNCIAS ISOLADAS DE *Xylopiia nitida* DUNAL



XN-1

<b>Nome</b>	<i>ent-(-)</i> -traquilobano
<b>F.M.</b>	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub>
<b>MM (g/mol)</b>	272
<b>Aspecto</b>	Óleo incolor
	-25,5°

### Espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Tabela 4.3, pág. 82.

### Espectroscopia de RMN <sup>13</sup>C (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

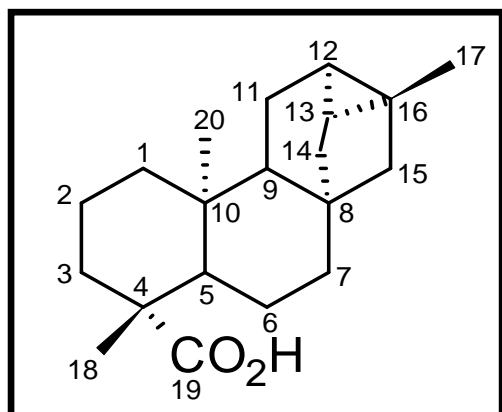
Tabela 4.2, pág. 81.

### Espectroscopia de na região do Infravermelho (IV): NaCl (cm<sup>-1</sup>)

Figura 4.7, pág. 86.

### Espectrometria de massa (70 eV):

Figura 4.8, pág. 86.



## XN-2

<b>Nome</b>	Ácido <i>ent(-)</i> -traquiloban-19-óico
<b>F.M.</b>	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>
<b>MM (g/mol)</b>	302
<b>Aspecto</b>	Sólido branco amorfo
<b>Ponto de fusão</b>	129-130 °C
	-57,0°

**Espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**

Tabela 4.5, pág. 91.

**Espectroscopia de RMN <sup>13</sup>C (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**

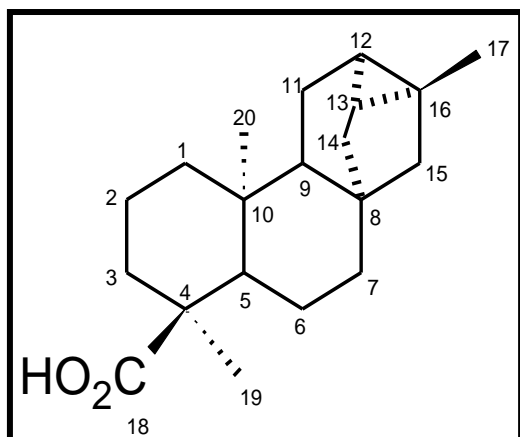
Tabela 4.6, pág. 92

**Espectroscopia de na região do Infravermelho (IV): NaCl (cm<sup>-1</sup>)**

Figura 4.19, pág. 98.

**Espectrometria de massa (70 eV):**

Figura 4.18, pág. 98

**XN-3**

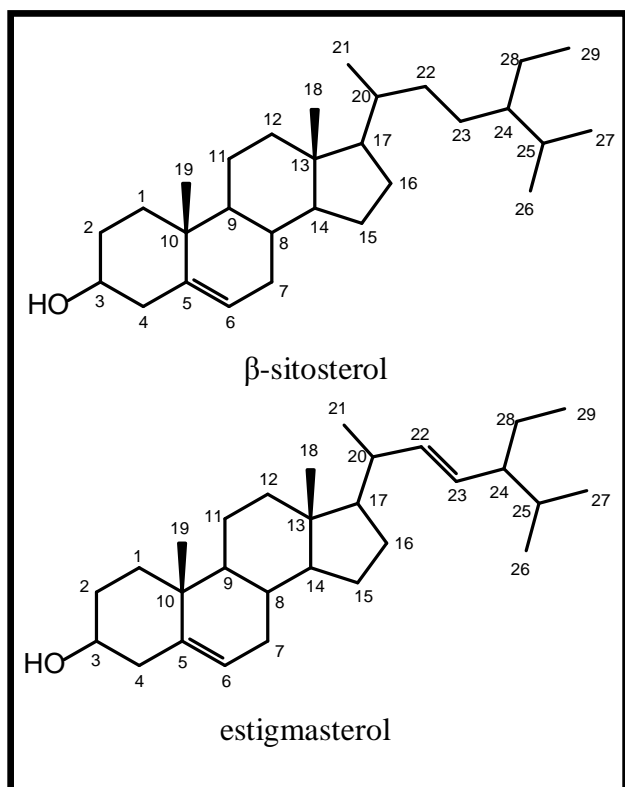
<b>Nome</b>	Ácido <i>ent</i> -(-)-traquiloban-18-óico
<b>F.M.</b>	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>
<b>MM (g/mol)</b>	302
<b>Aspecto</b>	Sólido incolor
<b>Ponto de fusão</b>	131-133 °C
	-39,0°

**Espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**

Tabela 4.8, pág. 102

**Espectroscopia de RMN <sup>13</sup>C (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**

Tabela 4.9, pág. 103

**XN-4**

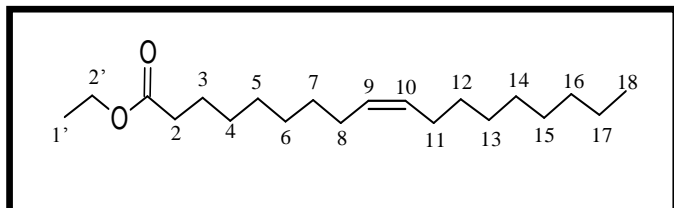
<b>Nome</b>	Estigmasterol e $\beta$ -sitosterol
<b>F.M.</b>	$C_{20}H_{30}O_2$
<b>MM (g/mol)</b>	302
<b>Aspecto</b>	Sólido incolor
<b>Ponto de fusão</b>	131-133 °C
	-39,0°

**Espectroscopia de RMN  $^{13}C$  (125 MHz,  $CDCl_3$ ):** **$\beta$ -sitosterol**

tabela 4.10, pág. 109

**stigmasterol**

tabela 4.10, pág. 109

**XN-5**

<b>Nome</b>	Estigmasterol e β-sitosterol
<b>F.M.</b>	$C_{20}H_{30}O_2$
<b>MM (g/mol)</b>	302
<b>Aspecto</b>	Sólido incolor
<b>Ponto de fusão</b>	131-133 °C
	-39,0°

**Espectroscopia de RMN  $^1H$  (500 MHz,  $CDCl_3$ ):**

Tabela 4.11, pág. 112



**REFERÊNCIAS**  
**BIBLIOGRÁFICAS**



## **Referências Bibliográficas**

1. AGAREZ, F. V.; PEREIRA, C.; RIZZINO, C. M. *Botânica Angiospermae*. 2 ed. Rio de Janeiro: Ed. Ambito Cultural, 242p., 1994.
2. ANAM, E. M. 7-O-Methylbenzylflavanones and 4'-O-methylbenzylidihydrochalcone from *Xylopiya africana*. **Indian J. Chem.**, v. 33, p. 870-873, 1994.
3. ANDRADE, N. C.; BARBOSA-FILHO, J. M.; DA SILVA, M. S.; DA CUNHA, E. V. L.; MAIA, J. G. S. Diterpenes and volatile constituents from the leaves of *Xylopiya cayennensis* Maas. **Biochem. Syst. Ecol.**, v. 32, p. 1055-1058, 2004.
4. ANGELITA, C. M.; BETÂNIA, B. C.; ALAÍDE, B. O.; FERNÃO, C. B. HPLC quantitation of kaurane diterpenes in *Xylopiya* species. **Fitoterapia**, v. 72, p. 40-45, 2001.
5. BALOGUM, A. M.; FETUGA, B. L. Tannins, phytin and oxalate contents of some wild underutilized crop-seeds in Nigeria. **Food Chem.**, v. 30, p. 37-43, 1988.
6. BRAGA, R. *Plantas do Nordeste: especialmente do Ceará*. Mossoró: Ed. Mossoroense, 1976.
7. BROPHY, J. J.; GOLDSACK, R. J. The essential oils of the Australian species of *Xylopiya* (Annonaceae). **J. Essent. Oil Res.**, v. 10, p. 469-472, 1998.
8. CÂMARA, C. A. G.; ALENCAR, J. W.; SILVEIRA, E. R. Volatile constituents of *Xylopiya sericea* St. Hill. **J. Essent. Oil Res.**, v. 8, p. 75-78, 1996.
9. CÂMARA, C. G. **Contribuição ao Conhecimento Químico de Plantas do Nordeste: *Xylopiya sericea* St Hill (Annonaceae)**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 1994.

10. CASAGRANDE, C.; MEROTTI, G. Studies in aporphine alkaloids. 3. Isolation and synthesis of alkaloids of *Xylopiia brasiliensis* St. Hil. **Il Farmaco**; edizione scientifica, v. 25, p. 799-808, 1970.
11. COLMAN-SAIZARBITORIA, T.; GU, Z. M.; ZHAO, G. X.; ZENG, L.; KOZLOWSKI, J. F.; MCLAUGHLIN, J. L. Venezenin: A new bioactive Annonaceous acetogenin from the bark of *Xylopiia aromatica*. **J. Nat. Prod.**, v. 58, p. 532–539, 1995.
12. COLMAN-SAIZARBITORIA, T.; TILLET, S.; MALAUGHLIN, J. L. Determination on the absolute configuration of xylopiacin by Moshr ester methodology and molecular modeling studies. **Boletín de la Sociedad Chilena de Química**, v. 45, n. 4, 2000.
13. CORRÊA, M. P. *Dicionário de Plantas Úteis do Brasil e das Exóticas Cultivadas*. Ministério da Agricultura: Rio de Janeiro, 1984.
14. COSTA, A. Pimenta do Mato (*Xylopiia brasiliensis*). **Proceedings of 5th Congresso of Pharmacy and Biochemistry**, p. 3-12, Santiago, Chile, 1960.
15. CRAVEIRO, A. A.; ALENCAR, J. W.; VOSTROSWKY, Essential oil of *Xylopiia sericea*. A comparative analysis. **J. Nat. Prod.**, v. 49, p. 1146-1148, 1986.
16. CRONQUIST, A. *The Evolution and Classification of Flowering Plants*. 2<sup>nd</sup> ed. USA: The New York Botanic Garden, 1988.
17. DA SILVA, J. B.; GROTTA, A. S. Anatomia do óleo essencial das folhas de *Xylopiia frutescens*, **Bol. Botânica**, São Paulo, v. 3, p. 87-94, 1975.
18. DA SILVA, J. B.; ROCHA, A. B. Óleorresina do fruto de *Xylopiia aromatica* (Lamarck) Martius. **Rev. Cienc. Farm.**, v. 3, p. 33-40, 1981.

19. DA SILVA, M. S.; TAVARES, J. F.; QUEIROGA, K. F.; AGRA, M. F.; BARBOSA FILHO, J. M.; ALMEIDA, J. R. G. S.; DA SILVA, S. A. S. Alcalóides e outros constituintes de *Xylopiya langsdorffiana* (Annonaceae). **Quim. Nova**, v. 32, 1566-1570, 2009.
20. DE OLIVEIRA, B. H.; SANT'ANNA, A. E. G.; HANSON, J. R. Isolamento e identificação de diterpenos tetracíclicos da *Xylopiya frutescens*, **Soc. Bras. Quim. 13ª Reunião Anual**, PN – 23, 1990.
21. EKONG, D. E. U.; OLAGBEMI, E. O.; ODUTOLA, F. A. Further diterpenes from *Xylopiya aethiopica*, **Phytochemistry**, v. 8, p. 1053, 1969.
22. EKUNDAYO, O. A Review of the volatile of the Annonaceae, **J. Essent. Oil Res.**, v. 1, p. 223-245, 1989.
23. ENGLER, A. *Syllabus der Pflanzen-familien*. II. 666pp. Gebrueder Borntraeger, Berlin, Nikolassee.
24. FAULKNER, D. F.; LEBBY, V.; WATERMAN, P. G. Futher diterpenes from steam bark of *Xylopiya aethiopica*. **Planta Med.**, v. 4, p. 354-355, 1985.
25. FELICIO, J. D.; FRANCISMO, H. F. P.; YOSHIDA, M. E.; ROQUE, N. F. Estudo químico da *Xylopiya amazonica*, **Ciência e Cultura**, v. 38, p. 596, 1986.
26. FOURNIER, G.; HADJIAKHOONDI, A.; CHARLES, B.; LEBOEUF, M.; CAVÉ, A. Volatile constituents of *Xylopiya nitida* leaf oil, **Planta Med.**, v. 59, p. 185-186, 1993.
27. FRAGA, B. M.; GONZALEZ, A. G.; HERNANDEZ, M. G.; HANSON, J. R.; HITCHCOCK, P. B. The metabolism of the diterpenoid hydrocarbon, *ent-trachylobane*, by *Gibberella fujikuroi* and the X-ray structure determination of the methyl ester of trachylobagibberellin A<sub>40</sub>. **J. Chem. Soc.**, p. 594-595, 1982.

28. FRIES, R. E. Revision der arten einiger Annonaceen-Gattungen. **Acta Horticultura Bergiani**, v. 10, p. 129-341, 1931.
29. FULLER, R. W.; CARDELLINA, J. H.; BOYD, M. R. HIV-inhibitory natural products. Part 28. Diterpene carboxylic acid from fruits of *Xylopi*a sp., **Nat. Prod. Lett.**, v. 8, p. 169-172, 1996.
30. GAYDOU, E. M.; RANDRIAMIHARISOA, R.; BIANCHINI, J. P. Composition of the essential oil of Ylang-Ylang (*Cananga odorata* Hook Fil. et Thomson forma genuina) from Madagascar, **J. Agric. Food Chem.**, v. 34, p 481–487, 1986.
31. GILDEMEISTER, E.; HOFFMANN, F. *Die Ätherischen Öle*. Band IV, W. Treibs and K. Bournot Edits., p. 665, Akademie Verlag, Berlin, 1956.
32. GOTTLIEB, R. O.; KOKETSU, M.; MAGALHÃES, M. T.; MAIA, J. G. S.; MENDES, P. H.; ROCHA, A. I.; DA SILVA, M. L.; WILBERG, V. C. Óleos essenciais da Amazônia VII. **Acta Amazonica**, v. 11, p. 143-148, 1981.
33. HARRIGAN, G. G.; BOLZANI, V. S.; GUNATILAKA, A. A. L.; KINGSTON, D. G. Kaurane and trachylobane diterpenes from *Xylopi*a *aethiopica*, **Phytochemistry**, v. 36, p. 109-113, 1994.
34. HASAN, C. M.; HEALEY, T. M.; WATERMAN, P. G. 7b-acetoxytrachyloban-18-oic acid from the steam bark of *Xylopi*a *quintasii*. **Phytochemistry**, v. 21, p. 177, 1982.
35. HOCQUEMILLER, R.; CAVÉ, A.; RAHARISOLALALAO, A. Annonaceae alkaloids. 30. Alkaloids from *Xylopi*a *bruxifolia* and *Xylopi*a *danguyella*, **J. Nat. Prod.**, v. 44, p. 551-556, 1981.
36. HUTCHINGSON, J.; DALZIEL, J. M. *Flora of tropical of west Africa*. 2<sup>nd</sup> Ed. V. 1, p. 41, Crown Agents, London, 1954.

37. JAIN, S. R.; JAIN, M. R. Anti-fungal studies on some indigenous volatile oils and their combinations. **Planta Med.**, v. 22, p. 136-139, 1972.
38. JAIN, S. R.; KAR, H. The Anti-bacterial activity of some essential oils their combinations. **Planta Med.**, v. 20, p. 118-123, 1971.
39. JOHNS, S.R.; LAMBERTON, J.A.; SIOUMIS, A.A. Alkaloids of *Xylopi*a *papuana*. **Aust. J. Chem.**, v. 21, p. 1383–1386, 1968.
40. JOLAD, S. D.; HOFFMANN, J. J.; SCHRAM, K. H.; COLE, J. R. Uvaricin, a new antitumor agent from *Uvaria* *accuminata* (Annonaceae), **J. Org. Chem.**, v. 47, p. 3151, 1982.
41. JOLY, A. B. *Botânica – Introdução à Taxonomia Vegetal*. 4 ed. São Paulo: Companhia Editora Nacional, p. 218-383, 1977.
42. JOSSANG, A., LEBEOUF, M., CAVE, A. AND PUSSET, J. Alkaloids of the Annonaceae. 96. Dehydroxylopine and dehydrocorytenchine, novel isoquinoline alkaloids from *Xylopi*a *vieillardii*. **J. Nat. Prod.**, v. 54, p. 466–472, 1991.
43. KARAWYA, M. S.; ABDEL. S. M. W.; HIFNAWY, M. S. Essential oil of *Xylopi*a *aethiopica* fruit. **Planta Med.**, v. 37, p. 57-59, 1975.
44. KOBAYASHI, K.; SANDA, K.; RAYNAUD, C.; GUYON, C.; CHAUMONT, J.; NICOD, L. Chemical composition and in vitro cytotoxic activity of *Xylopi*a *aethiopica* (Dun) A. Rich. (Annonaceae) fruit essential oil from Togo. **J. Essent. Oil Res.**, v. 20, p. 354-357, 2008.
45. LAGO, J. H. G.; REIS, A. A.; MARTINS, D.; CRUZ, F. G.; ROQUE, N. F. Composition of the leaf oil of *Xylopi*a *emarginata* Mart. (Annonaceae). **J. Essent. Oil Res.**, v. 176, p. 622-623, 2005.

46. LAGO, J. H. G.; REIS, A. A.; MARTINS, D.; CRUZ, F. G.; ROQUE, N. F. Composition of the leaf oil of *Xylopiia emarginata* Mart. (Annonaceae). **J. Essent. Oil Res.**, v. 17, p. 622-623, 2005.
47. LAJIDE, V.; ESCOUBAS, P.; MIZUTANI, J. Termite antifeedant activity in *Xylopiia aethiopica*, **Phytochemistry**, v. 40, p. 1105-1112, 1995.
48. LAMATY, G.; MENUT, C.; BESSIERE, J. M.; AMVAM ZOLLO, P. H. Aromatic plants of tropical central Africa. I. Volatile components of two Annonaceae from Cameroon: *Xylopiia aethiopica* (Dunal) A. Richard and *Monodora myristica* (Gaertn) Dunal., **Flav. Frag. J.**; v. 2, p. 91-94, 1987.
49. LAMATY, G.; MENUT, C.; BESSIERE, J. M.; AMVAM ZOLLO, P. H. The essential oil of *Xylopiia parviflora* (A. Rich) Benth. from Cameroon. **J. Essent. Oil Res.**, v. 1, p. 247-248, 1989.
50. LEBOEUF, M.; CAVÉ, A.; BHAUMIK, P. K.; MUKHERJEE, B; MUKHERJEE, R. The phytochemistry of the Annonaceae. **Phytochemistry**, v. 21, p. 2783-2813, 1982.
51. MACARI, P. A. T.; EMERENCIANO, V. P.; FERREIRA, Z. M. G. S. Identificação dos triterpenos de *Miconia albicans* Triana através de análise por microcomputador. **Quim. Nova**, v. 13, p. 260-262, 1990.
52. MAIA, J. G. S.; ANDRADE, E. H. A.; da SILVA, A. C. M.; OLIVEIRA, J.; CARREIRA, L. M. M.; ARAUJO, J. S. Leaf volatile oils from four Brazilian *Xylopiia* species. **Flav. Frag. J.**, v. 20, p. 474-477, 2005.
53. MARCEL, S.F.; LIE, K. J., MUSTAFA, J. High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy – applications to fatty acids and triacylglycerols. **Lipids**, v. 32, p. 1019-1034, 1997.



54. MARTINS, D. **Alcalóides, Flavonóides e Terpenóides de *Xylopiá aromática***, Vol. 1, Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 1996.
55. MARTINS, D.; ALVARENGA, M. A.; ROQUE, N. F.; FELÍCIO, J. D. Diterpenes and alkaloids from brazilian *Xylopiá* Species. **Quim. Nova**, v. 18, p. 14-16, 1995.
56. MARTINS, D.; OSSHIRO, E.; ROQUE, N. F.; MARKS, V.; GOTTLIEB, H. E. A sesquiterpene dimer from *Xylopiá aromática*, **Phytochemistry**, v. 48, p. 677-680, 1998.
57. MARTINS, D.; ROQUE, N. F. Terpenóides e flavonóides das folhas de *Xylopiá aromática* (Annonaceae), **Soc. Bras. Quim. 16ª Reunião Anual**, PN – 059, 1993.
58. MARTINS, D.; ROQUE, N. F.; ALVARENGA, M. A. Estudo comparativo de quatro espécimens de *Xylopiá aromática*, **Soc. Bras. Quim. 14ª Reunião Anual**, PN – 039, 1991.
59. MATOS, F. J. A.; MATOS, M. E. O. Constituintes químicos de *Xylopiá sericea*, **Ciência e Cultura**, v. 36(Supl.), p. 473, 1984.
60. MENON, M. K.; KAR, A. Analgesic effect of the essential oil of *Miliusa tomentosa* (roxb.) J. Sinclair. **Indian J. Exp. Biol.**, v. 8, p. 151-152, 1970.
61. MORAES, M. P. L. **Diterpenos dos Frutos de *Xylopiá aromática***, Tese de Doutorado, Instituto de Química – USP, São Paulo, 1987.
62. MORAES, M. P. L.; ROQUE, N. F. Diterpenes from fruits of *Xylopiá aromática*, **Phytochemistry**, v. 27, p. 3205-3208, 1988.
63. MOREIRA, I. C.; ROQUE, N. F.; LAGO, J. H. G. Diterpene adducts from branches of *Xylopiá emarginata*. **Biochem. Syst. Ecol.**, v. 34, p. 833-837, 2006.

64. MOREIRA, J. F. **Contribuição ao Conhecimento Químico de Plantas do Nordeste do Brasil: *Cordia curassavica* Jacq. R & S e *Cordia piauhiensis* Fresen.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2001.
65. MORS, W. B.; RIZZINI, C. T. *Useful Plants of Brazil*, Holden-Day Inc., California (1966).
66. NIETO, M.; CAVE, A.; LEBOEUF, M. Alkaloids of the Annonaceae: composition of the bark of the trunk and roots of *Enantia pilosa*, **Lloydia**, v. 39, p. 350-356, 1976.
67. NISHIYAMA, Y.; MORIYASU, M.; ICHIMARU, M.; IWASA, K.; KATO, A.; MATHENGE, S. G.; CHALO MUTISO, P. B.; JUMA, F. D. Quaternary isoquinoline alkaloids from *Xylopiya parviflora*. **Phytochemistry**, v. 65, p. 939-944, 2004.
68. NISHIYAMA, Y.; MORIYASU, M.; ICHIMARU, M.; IWASA, K.; KATO, A.; MATHENGE, S. G.; CHALO MUTISO, P. B.; JUMA, F. D. Secondary and tertiary isoquinoline alkaloids from *Xylopiya parviflora*. **Phytochemistry**, v. 67, p. 2671-2675, 2006.
69. ODEBIYI, O. O; SOFOWORA, E. A. Phytochemical screening of Nigerian medicinal plants II, **Lloydia**, v. 41, p. 235-246, 1978.
70. OPFERMANN, E. AND FELDEMANN, G. A. The Possibility of using brazilian woods for pulp and paper, **Papier-Fabr.**, v. 28, p. 461-471, 1930.
71. PARABIRSING, E. N. **Bijdrage tot de Kennis van *Xylopiya discreta***. Phd. Thesis, Univ. Leiden, 1952.
72. POITOU, F. Composition of the essential oil of *Xylopiya aethiopica* dried fruits from Benin, **J. Essent. Oil. Res.**, v. 8, p. 329-330, 1996.

73. PONTES, W. J. T.; OLIVEIRA, J. C. S.; CÂMARA, C. A. G.; GONDIM-JÚNIOR, M. G. C.; OLIVEIRA, J. V.; SCHWARTZ, M. O. E. Atividade acaricida dos óleos essenciais de folhas e frutos de *Xylopiya sericea* sobre o ácaro rajado. **Quim. Nova**, v. 30, p. 838, 2007.
74. RABUNMI, R.; PIEERU, E. Isolation of insecticidal diterpenes from *Xylopiya aethiopica*. **Jpn. Kokai Tokkyo Koho**, 16 pp., 1994.
75. RAO, B. G. V. N.; RAO, P. S. The efficacy of some essential oils on pathogenic fungi II, **Flavour Ind.**, v. 3, p. 368-370, 1972.
76. REICHER, F.; ODEBRECHT, S.; CORRÊA, J. B. C. Composição em carboidratos de algumas espécies florestais da Amazônia – Brasil, **Acta Amazonica**, v. 8, p. 471-475, 1978.
77. RIZZINI, C. T.; MORS, W. B. *Botânica Econômica Brasileira*, p. 61, EPU-EDUSP, São Paulo (1997).
78. ROCHA, A. B.; BOLZANI, V. S.; PANIZZA, S. Anatomy and essential oil of *Xylopiya frutescens* Aublet Fruit. **Rev. Cienc. Farm.**, v. 2, p. 101-107, 1980.
79. SAITO, M. L. **Fitoquímica de *Annona cacans* Warming e Quimiossistemática de Annonaceae Jussieu**, Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 1990.
80. SCHMUTZ, J. The alkaloids of *Xylopiya discreta*. **Helv. Chim. Acta**, v. 42, p. 335-343, 1959.
81. TAKAHASHI, J. A.; BOAVENTURA, M. A. D.; BAYMA, J. C.; OLIVEIRA, A. B. Frutoic acid, a dimeric kaurane diterpene from *Xylopiya frutescens*, **Phytochemistry**, v. 40, p. 607-609, 1995.

82. TAKAHASHI, J. A.; VIEIRA, H. S.; BOAVENTURA, M. A. D.; HANSON, J. R.; HITCHCOCK, P. B.; OLIVEIRA, A. B. Mono and diterpenes from seeds of *Xylopi*a *sericea*, **Quim. Nova**, v. 24, p. 616-618, 2001.
83. TAVARES, J. F.; QUEIROGA, K. F.; SILVA, M. V. B.; DINIZ, M. F. F. M.; FILHO, J. M. B.; DA CUNHA, E. V. L.; SIMONE, C. A.; ARAÚJO JÚNIOR, J. X.; MELO, P. S.; HAUN, M.; SILVA, M. S. ent-traquilobane diterpenoids from *Xylopi*a *langsdorffiana*, **J. Nat. Prod.**, v. 69, p. 960-962, 2006.
84. TAVARES, J. F.; Silva, M. V. B.; QUEIROGA, K. F.; MELO DINIZ, M. F. F.; BARBOSA FILHO, J. M.; HAUN, M.; MELO, P. S.; DA SILVA, M. S. Xylodiol, a new atisane diterpenoid from *Xylopi*a *Langsdorffiana* St.-Hil. & Tul. (Annonaceae). **Z. Naturforsch**, v. 62, p. 742-744, 2007.
85. TOMI, F.; CASANOVA, J. Identification of the components of the seed oil of *Xylopi*a *aethiopica* from Guinea using <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy, **J. Essent. Oil Res.**; v. 8, p. 429-431, 1996.
86. TOUCHÉ, A.; DESCONCLOIS, J. F.; JACQUEMIN, H. LELIEVRE, Y.; FORGACS, P. Some constituents of Annonaceae from Guiana. Qualitative and quantitative analysis of basic free amino acids. Presence of a triterpene polycarpol, **Planta Med. Phytother.**, v. 15, p. 4-9, 1981.
87. VESTRI, S. A.; MORAES, M. P. L.; ROQUE, N. F. Nor-atisanos de *Xylopi*a *aromatica*: produtos de degradação do 16 $\alpha$ -hidróxi-18-atisanal, **Quim. Nova**, v. 15, p. 295-297, 1992.
88. VESTRI, S. A.; ROQUE, N. F.; MORAIS, M. P. L. Dímeros diterpênicos dos Frutos de *Xylopi*a *aromatica*, **Ciência e Cultura**, v. 37 (supl.), p. 514, 1987.
89. VILEGAS, W.; ALVARENGA, M. A.; ROQUE, N. F. ent-kaurene diterpenes from the fruits of *Xylopi*a *brasiliensis*, **Rev. Latino Amer. Adm.**, v. 20, p. 98-100, 1989.

90. WAHL, A.; ROBLLOT, F.; CAVÉ, A. Isolation and structure elucidation of xylobuxin, a new neolignan from *Xylopi*a *bruxifolia*. **J. Nat. Prod.**, v. 58, p. 786-789, 1995.
91. WIJERATNE, E. M. K.; HATANAKA, Y.; KIKUCHI, T.; TEZUKA, Y.; GUNATILAKA, A. A. L. A Dioxoaporphine and other alkaloids of two Annonaceous plants of Sri Lanka, **Phytochemistry**, v. 42, p. 1703-1705, 1996.
92. YIADOM, B. R.; FIAGBE, N. I. Y.; AYIM, J. S. K. Antimicrobial properties of some west african medicinal plants. IV. Antimicrobial activity of xylopic acid and other constituents of the fruits of *Xylopi*a *aethiopica* (Annonaceae), **Lloydia**, v. 40, p. 543-545, 1977.
93. YUAN-WAH, L.; HARRISON, L. J. ent-trachylobane diterpenoids from the liverwort *Mastigophora diclados*. **Phytochemistry**, 45, 1457-1459, 1997.