

Conselho Nacional de Pesquisas

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS DA AMAZÔNIA

BOLETIM DO INPA

Manaus — Amazonas — Brasil

PESQUISAS FLORESTAIS

N.º 10

Maio de 1970

A QUÍMICA DE LEGUMINOSAS BRASILEIRAS, XXIV
OS FLAVANOIDES DA **DALBERGIA ECASTOPHYLLA**

F. J. DE ABREU MATOS (*), O. R. GOTTLIEB (**), W. D. OLLIS (***),
C. H. SOUZA ANDRADE (**)

A *Dalbergia ecastophylla* (L.) Taub. (família Leguminosae Papilionatae) é um arbusto escandente que ocorre nas restingas marítimas da América e da África tropical.

Sua madeira foi extraída sucessivamente com benzeno e com etanol. Do extrato benzênico retirou-se uma fração cristalina, separável em (+) — desmetilhomopterocarpina e (±) — desmetilhomopterocarpina (IVa) por cristalização fracionada. O restante do extrato benzênico foi cromatografado em sílica. O eluato benzênico da coluna forneceu por cristalização fracionada β — sitosterol e uma quantidade adicional de (+) — desmetilhomopterocarpina (IVa). O eluato clorofórmico forneceu pelo mesmo processo uma substância nova, p.f. 153-155°, e

(*) Faculdade de Farmácia e Bioquímica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

(**) Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Conselho Nacional de Pesquisas, Manaus.

(***) Department of Chemistry, The University, Sheffield, Inglaterra.

daidzeína (IIIb.) Cromatografia do extrato etanólico em sílica levou em ordem de eluição a formononetina (IIIa), (+) — vestitol (Va), outra substância nova, p.f. 203-205°, e isoliquiritigenina (I.). As substâncias conhecidas foram identificadas através de suas constantes físicas e propriedades espectrais. As identificações foram confirmadas por comparação com amostras autênticas isoladas de outras espécies dos gêneros **Dalbergia** e **Machaerium** (2).

A substância, p.f. 203-205°, originou um espectro ultravioleta ($\lambda_{\text{Me OH max}}$ 214,240,280 nm; resp. 16500, 13100, 8900) típico de flavanona. A existência de uma hidroxila na posição 3 do esqueleto flavanônico ficou patente pelo exame dos espectros de ressonância magnética nuclear da substância (Tabela). Este mostrou as duas bandas duplas características de um sistema AB formado pelos protons axiais em C-2 e C-3 dos flavanonois (3). Em acôrdo com a expectativa, acetilação promoveu deslocamento paramagnético do sinal do próton carbinólico B por 1,3 p.p.m. Além da banda referente aos protons do grupo acetila alcoólico compareceu neste espectro ainda uma banda de igual área referente aos protons de um grupo acetila fenólico. O terceiro e último substituinte oxigenado é constituído de uma metoxila.

A distribuição da hidroxila e metoxila aromática ficou indicada pelo pêso em u.m.a. dos fragmentos fornecidos pela substância no espectrômetro de massa (Quadro). Também as espectrometrias no infravermelho ($\nu_{\text{K Br max}}$ 750 e 690 cm^{-1}) e de r.m.n. (Tabela) revelaram a existência de 5 protons vicinais aromáticos. Os dois protons que, por conseguinte, se situam no anel A são representados por duas bandas simples e podem estar apenas localizados em C-5 e C-8. Ao se passar do espectro de r.m.n. da substância para o de seu diacetato, observou-se um deslocamento paramagnético da banda atribuída no proton da posição 8, em contraste com a invariabilidade da posição da banda correspondente ao proton em C-5. Esse dado mostrou

a vicinidade do proton em C-8 com a hidroxila, localizando-se, portanto, a metoxila na posição 6. Fica assim proposta para o constituinte da planta a estrutura da 3,7-dihidroxi-6-metoxiflavanona. O poder rotatório dextrógiro (em MeOH) dêste produto natural, assim como o espectro de dispersão ótica rotatória, indicaram em comparação com dados análogos referentes a outras 3-hidroxiflavanonas(4) a configuração 2R, 3R (IIa).

A substância, p.f. 153-155°, apesar de possuir o mesmo pêso molecular da anterior, foi caracterizada imediatamente como uma isoflavana. De fato, o seu espectro no ultravioleta era praticamente superponível ao espectro do (+) — vestitol (Va). (5), (6).

A diferença de 14 u.m.a. entre as duas substâncias fez pensar em um O-metil-vestitol. Esta hipótese foi confirmada pela obtenção do produto em foco por metilação do (+) — vestitol com diazometano. Esta transformação fixa a configuração absoluta em tórno de C-3. Comparação dos espectros de dispersão ótica rotatória do novo produto natural com as isoflavanos conhecidas (6), também estabelece a sua configuração como sendo 3S. A transformação não evidencia, no entanto, de maneira inofismável a posição relativa de hidroxila e metoxila entre C-2' e C-7. A localização definitiva desses grupos ficou clara, no entanto, ao se verificar que também a (+) — homopterocarpina (IVb) leva por hidrogenólise (H_2 /Pd/C/MeOH) à nova isoflavana. Fica esta assim caracterizada como 3S-2'-hidroxi-4', 7-dimetoxi-isoflavana.

A interrelação biossintética entre os constituintes da **Dalbergia ecastophylla** se torna clara ao examinar as suas estruturas à luz de conhecimentos recentemente obtidos. (7).

RESUMO

A madeira da **Dalbergia ecastophylla** (L.) Taub. (família Leguminosae Papilionatae) contém β — sitosterol, isoliquiriti-

genina, formononetina, daidzeína, (+) — desmetilhomoptero-
carpina, (+) — vestitol e (±) — desmetilhomoptero-
carpina, todos já isolados de outras espécies dos gêneros **Dalbergia** ou
Machaerium e duas substâncias novas : (2R, 3R) — 3,7-dihidroxi-
6-metoxiflavanona e (3S) — 2'-hidroxi-4', 7-dimetoxi-isoflavana.

SUMMARY

*The wood of Dalbergia ecastophylla (L.) Taub. (family Legumi-
nosae-Papilionatae) contains β — sitosterol, formononetin, daidzein,
(+) — demethylhomopterocarpin, (±) — demethylhomoptero-
carpin, isoliquiritigenin, and (+) — vestitol all previously isolated
from other species belonging to the genera Dalbergia and Machaerium,
and two, new natural products : (2R, 3R,) — 3,7-dihydroxy-6-metho-
xyflavanone and (3S) — 2'-hydroxy-4', 7-dimethoxyisoflavan.*

BIBLIOGRAFIA

- (1) R. BRAZ FILHO, A. FARIAS MAGALHÃES, E. GONÇALVES MAGALHÃES e O. R. GOTTLIEB, *An. Acad. brasil. Ciênc.*, **41**, Suplemento, 000 (1969).
- (2) A. BRAGA DE OLIVEIRA (nasc. A. da Silva Braga), Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (1967).
- (3) L. M. JACKMANN, em "Progress in the Chemistry of Organic Natural Products", L. Zechmeister, editor, vol. XXIII, pág. 315, Springer Verlag, Wien (1965).
- (4) F. M. DEAN, "Naturally Occurring Oxygen Ring Compounds", pg. 351, Butterworths, London (1963).
- (5) K. Kurosawa, W. D. Ollis, B. T. Redmann, I. O. Sutherland, A. Braga de Oliveira, O. R. Gottlieb e H. Magalhães Alves, *Chem. Comm.*, 1263 (1968).
- (6) K. KUROSAWA, W. D. OLLIS, B. T. REDMANN, I. O. SUTHERLAND, O. R. GOTTLIEB e H. MAGALHÃES ALVES, *Chem. Comm.*, 1265 (1968).
- (7) A. BRAGA DE OLIVEIRA, O. R. GOTTLIEB, W. D. OLLIS e C. TOLEDO RIZZINI, *An. Acad. brasil. Ciênc.*, **41**, Suplemento, 000 (1969).

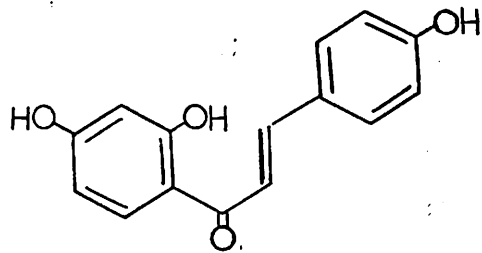
TABELA

Espectros de ressonância magnética nuclear

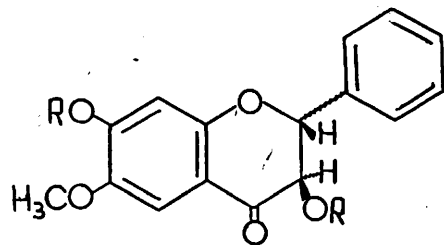
Grupo	IIa	solv. :	(CD ₃) ₂ CO	IIb	solv. :	(CCl ₄)
	τ	"	J (Hz)	τ	"	J (Hz)
C ₆ H ₅	2,60	1	—	2,60	s	—
8—H	3,54	s	—	3,23	s	—
5—H	2,70	s	—	2,60	s	—
2—H	4,85	d	10,0	4,70	d	10,0
3—H	5,50	d	10,0	4,23	d	10,0
CH ₃ O —	6,10	s	—	6,10	s	—
CH ₃ CO.OAr	—	—	—	7,60	s	—
CH ₃ CO.OR	—	—	—	8,00	s	—

Notas :

“ — Desdobramento — 1 banda larga, s b. simples, d b. dupla.
 Aparelho R—10 da Perkin-Elmer. Referência interna Me₄Si.

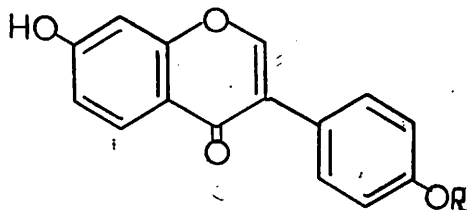


I



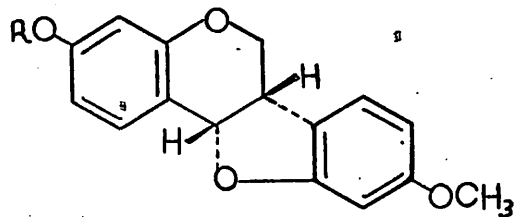
IIa R=H

IIb R=Ac



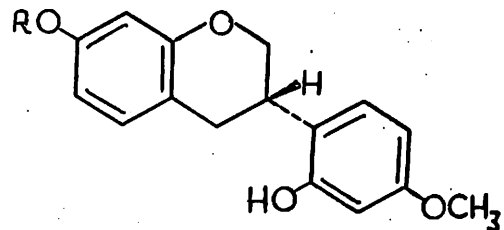
IIIa R=H

IIIb R=Me



IVa R=H

IVb R=Me

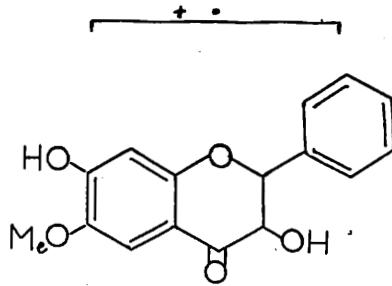


Va R=H

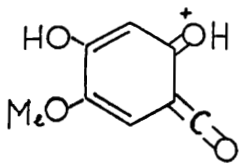
Vb R=Me

Quadro.

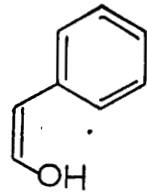
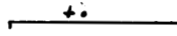
Caminhos principais de fragmentação no espectrômetro de massa de IIA



M 206 (30%)



m/e 167 (100%)

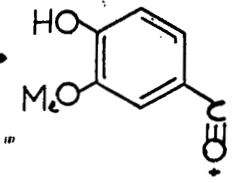
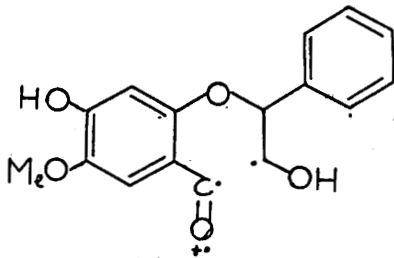


m/e 120 (15%)

0



m/e 91 (30%)



m/e 151 (9%)

**ENDEREÇOS : INPA — INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS
DA AMAZÔNIA**

Sede :

Rua Guilherme Moreira, n.º 116
Tel. 2-2191 - Manaus - Amazonas - Brasil

Divisão de Botânica :

Edifício IAPETC — 10.º andar
Manaus — Amazonas — Brasil

Centro de Pesquisas Florestais :

Reserva Florestal Ducke
Estrada Manaus-Itacoatiara, Km. 26.
Reserva Egler
Estrada Manaus-Itacoatiara, Km. 64.

Museu Paraense Emilio Goeldi

Av. Independência, 364.
Caixa Postal, 399
Belém — Pará.

I. N. P. A.

Sede própria em construção — Estrada do
Aleixo, esquina da Avenida do Contorno.

Representação do I. N. P. A na Guanabara

Av. Franklin Roosevelt, 39 — sala 804
Rio de Janeiro — GB.

O Boletim do INPA

É publicado em 4 séries :
Série PESQUISAS FLORESTAIS
Série PATOLOGIA TROPICAL
Série TECNOLOGIA
Série SÓCIO-ECONÔMICA

Solicita-se permuta

Se solicita canje

Exchange is solicited

On a besoin d'échange

Um Austausch wird gebeten

Si richiede lo scambio

INPA — Caixa Postal, 478 — Manaus — Amazonas — Brasil

C.D.D. 547.92