

## SESQUITERPENOS DE SEMENTES DE *Guarea guidonia* (MELIACEAE)

Luzinátia Ramos Soares

Departamento de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, CP 549, 79070-900 Campo Grande – MS / Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Unidade Universitária de Coxim, 79400-000 Coxim – MS, Brasil

Alene Cortes de Queiroz e Silva, Talita Vilalva Freire, Fernanda Rodrigues Garcez e Walmir Silva Garcez\*

Departamento de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, CP 549, 79070-900 Campo Grande – MS, Brasil

Recebido em 28/3/11; aceito em 1/7/11; publicado na web em 19/8/11

SESQUITERPENES FROM THE SEEDS OF *Guarea guidonia* (MELIACEAE). Two new sesquiterpenes 6 $\alpha$ -ethoxyeudesm-4(15)-en-1 $\beta$ -ol (**1**) and (7*R*\*)-5-*epi*-opposit-4(15)-ene-1 $\beta$ ,7-diol (**7**) were isolated from the seeds of a specimen of *Guarea guidonia* (Meliaceae). Five other known sesquiterpenes, eudesm-4(15)-ene-1 $\beta$ ,6 $\alpha$ -diol (**2**), 5-*epi*-eudesm-4(15)-ene-1 $\beta$ ,6 $\beta$ -diol (**3**), eudesm-4(15)-ene-1 $\beta$ ,5 $\alpha$ -diol (**4**), eudesm-4(15),7-dien-1 $\beta$ -ol (**5**) and (7*R*\*)-opposit-4(15)-ene-1 $\beta$ ,7-diol (**6**), were also isolated in this work. Their structures were determined on the basis of spectral data (MS, IR, and NMR-1D and 2D) and subsequent comparisons with the literature. The substances **3**, **4** and **6** are reported for the first time in Meliaceae and **5** for the first time in the genus *Guarea*.

Keywords: *Guarea guidonia*; Meliaceae; eudesmane.

## INTRODUÇÃO

*Guarea guidonia* L. Sleumer (sin. *Guarea trichilioides* L.), pertencente à família Meliaceae e popularmente conhecida como carrapeta-verdadeira, é uma árvore ocorrente no Brasil desde a região Amazônica até o estado do Rio Grande do Sul,<sup>1</sup> podendo atingir 20 m de altura. Na medicina popular é utilizada no tratamento de reumatismo, hidropsia e tumores artríticos, tendo, ainda, propriedades adstringentes, purgativas, febrífugas, abortivas, eméticas e anti-inflamatórias.<sup>1</sup>

Estudos fitoquímicos prévios dos extratos hexânico e etanólico da casca do tronco desta espécie, além do óleo volátil de suas folhas, resultaram no isolamento de limonoides,<sup>2,3</sup> esteroides,<sup>4</sup> *seco*-esteroides,<sup>5</sup> cumarinas,<sup>2</sup> di-,<sup>4,6,7</sup> tri-<sup>4</sup> e sesquiterpenos.<sup>2,4,8</sup>

O presente trabalho trata do estudo fitoquímico de sementes de um espécime de *G. guidonia*, que levou ao isolamento de sete sesquiterpenos, sendo dois deles inéditos: 6 $\alpha$ -etoxieudesm-4(15)-eno-1 $\beta$ -ol (**1**), eudesm-4(15)-eno-1 $\beta$ ,6 $\alpha$ -diol (**2**), 5-*epi*-eudesm-4(15)-eno-1 $\beta$ ,6 $\beta$ -diol (**3**), eudesm-4(15)-eno-1 $\beta$ ,5 $\alpha$ -diol (**4**), eudesm-4(15),7-dien-1 $\beta$ -ol (**5**), (7*R*\*)-opposit-4(15)-eno-1 $\beta$ ,7-diol (**6**) e (7*R*\*)-5-*epi*-opposit-4(15)-eno-1 $\beta$ ,7-diol (**7**) (Figura 1). As substâncias **1** e **7** são inéditas na literatura, enquanto **3**, **4** e **6** estão sendo descritas pela primeira vez em Meliaceae e **5** pela primeira vez no gênero *Guarea*.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Instrumentação e procedimentos gerais

Para cromatografia em camada fina utilizaram-se placas de gel de sílica (Whatman), com indicador de fluorescência UV<sub>254</sub>, em camadas de 0,25 mm de espessura, empregando-se como revelador solução saturada de sulfato de cério IV em ácido sulfúrico 36%. A separação cromatográfica em coluna foi realizada utilizando-se gel de sílica 230-400 mesh (Acros Organics). Os experimentos de RMN <sup>1</sup>H

e <sup>13</sup>C (uni- e bidimensionais) foram obtidos em espectrômetro Bruker DPX-300 (300/75 MHz), utilizando-se CDCl<sub>3</sub> como solvente e o sinal do CHCl<sub>3</sub> residual como referência. Os espectros de IV foram registrados em espectrômetro Bomem-Hartmann & Braun FT, tendo sido as amostras preparadas sob a forma de filme. As medidas de rotação óptica foram determinadas em polarímetro Perkin-Elmer 341 e os espectros de massas obtidos no espectrômetro GCMS-QP2010 Plus, Shimadzu.

### Material vegetal

O material vegetal foi coletado no distrito de Palmeiras, município de Dois Irmãos do Buriti - MS. A identificação botânica foi realizada pela MSc. U. M. Resende (DBI/UFMS); uma exsiccata (número 11217) foi depositada no Herbário CGMS, da UFMS.

### Extração e isolamento das substâncias

As sementes frescas (398,2 g) foram trituradas e submetidas à extração com etanol, à temperatura ambiente, por 5 dias. A solução resultante após filtração foi concentrada sob pressão reduzida, fornecendo o extrato etanólico bruto (37,0 g). Este foi submetido a partições líquido-líquido entre metanol/água (9:1) e hexano, seguido por acetato de etila, dando origem a três fases: hexânica (24,5 g), acetato de etila (4,5 g) e hidrometanólica (6,5 g).

O material obtido após a evaporação do acetato de etila (4,5 g) foi submetido a uma extração com clorofórmio, tendo o material solúvel neste originado um resíduo com 3,8 g. Coluna cromatográfica deste resíduo, utilizando gel de sílica 230-400 mesh (122 g), eluída com mistura de Hex-AcOEt nas proporções de 95:5 e 90:10, originou 850 frações de 5 mL cada. Este processo, que foi monitorado por cromatografia em camada fina de sílica-gel (Hex-AcOEt 80:20 e 70:30), resultou no isolamento das substâncias **1** (3,8 mg), **2** (4,2 mg), **3** (7,6 mg), **4** (3,6 mg), **5** (6,9 mg), **6** (18,6 mg) e **7** (4,3 mg).

\*e-mail: walmir.garcez@ufms.br

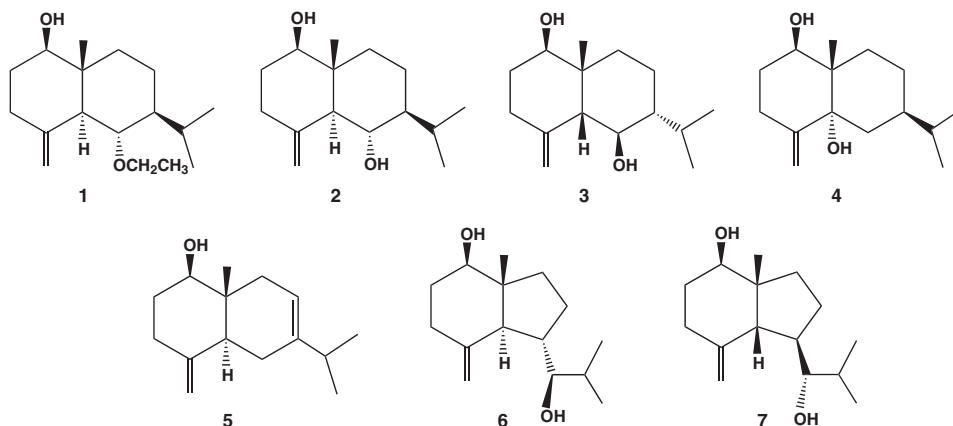


Figura 1. Estruturas das substâncias 1-7

**6 $\alpha$ -etoxiudesm-4(15)-en-1 $\beta$ -ol (1)**

Óleo amarelo,  $[\alpha]_D^{23} +9,7^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>; conc. 0,19). RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C: Tabela 1.

**Eudesm-4(15)-eno-1 $\beta$ ,6 $\alpha$ -diol (2)**

Óleo amarelo,  $[\alpha]_D^{23} +2,6^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>; conc. 0,20). RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_H$  (mult.; J em Hz; H): 3,40 (dd; 11,5 e 4,7; H-1), 2,04 (td; 13,3 e 5,1; H-3 $\alpha$ ), 2,33 (ddd; 13,3, 5,1 e 2,3; H-3 $\beta$ ), 3,69 (t; 9,7; H-6), 2,21 (septd; 7,0 e 2,4; H-11), 0,93 (d; 7,0; H-12), 0,84 (d; 7,0; H-13), 0,68 (s; H-14), 4,72 (d; 2,7; H-15a), 5,00 (d; 2,7; H-15b). RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_C$ : 79,0 (C-1), 31,9 (C-2), 35,1 (C-3), 146,2 (C-4), 55,9 (C-5), 67,0 (C-6), 49,3 (C-7), 18,1 (C-8), 36,3 (C-9), 41,7 (C-10), 26,0 (C-11), 21,1 (C-12), 16,2 (C-13), 11,6 (C-14), 107,8 (C-15).

**5-Epi-eudesm-4(15)-eno-1 $\beta$ ,6 $\beta$ -diol (3)**

Óleo amarelo,  $[\alpha]_D^{23} -6,7^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>; conc. 0,38). RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_H$  (mult.; J em Hz; H): 3,96 (dd; 11,5 e 4,9; H-1), 2,28 (m; H-3a), 2,28 (m; H-3b), 3,53 (t; 9,8; H-6), 2,07 (td; 13,9 e 3,1; H-9a), 1,04 (td; 13,9 e 4,5; H-9b), (septd; 6,6 e 2,5; H-11), 0,96 (d; 6,8; H-12), 0,86 (d; 6,8; H-13), 0,88 (s; H-14), 4,85 (sl; H-15a), 4,99 (sl; H-15b). RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_C$ : 68,2 (C-1), 31,1 (C-2), 29,7 (C-3), 145,4 (C-4), 61,6 (C-5), 67,0 (C-6), 49,1 (C-7), 18,0 (C-8), 34,4 (C-9), 40,1 (C-10), 26,4 (C-11), 20,9 (C-12), 16,2 (C-13), 21,3 (C-14), 114,2 (C-15).

**Eudesm-4(15)-eno-1 $\beta$ ,5 $\alpha$ -diol (4)**

Óleo amarelo,  $[\alpha]_D^{23} +8,1^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>; conc. 0,18). RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_H$  (mult.; J em Hz; H): 4,03 (dd; 11,7 e 5,1; H-1), 2,68 (td; 13,5 e 5,7; H-3 $\alpha$ ), 2,13 (ddd; 13,5, 4,8 e 2,5; H-3 $\beta$ ), 0,89 (d; 7,0; H-12), 0,88 (d; 7,0; H-13), 0,73 (s; H-14), 4,73 (sl; H-15a), 4,85 (sl; H-15b). RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_C$ : 73,1 (C-1), 30,6 (C-2), 29,8 (C-3), 150,6 (C-4), 76,2 (C-5), 34,3 (C-6), 38,3 (C-7), 23,7 (C-8), 30,0 (C-9), 42,3 (C-10), 32,8 (C-11), 19,7 (C-12), 20,0 (C-13), 12,7 (C-14), 108,7 (C-15).

**Eudesm-4(15),7-dien-1 $\beta$ -ol (5)**

Óleo amarelo,  $[\alpha]_D^{23} +5,5^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>; conc. 0,35). RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_H$  (mult.; J em Hz; H): 3,49 (dd; 11,7 e 4,4; H-1), 2,33 (ddd; 13,3, 4,5 e 2,9; H-3 $\alpha$ ), 1,95 (sl; H-6), 5,31 (dd; 5,4 e 2,1; H-8a), 2,16 (sept; 6,9; H-11), 0,99 (d; 6,8; H-12), 0,99 (d; 6,8; H-13), 0,63 (s; H-14), 4,62 (sl; H-15a), 4,80 (sl; H-15b). RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_C$ : 79,5 (C-1), 31,4 (C-2), 34,3 (C-3), 148,4 (C-4), 43,0 (C-5), 25,4 (C-6), 141,6 (C-7), 115,7 (C-8), 38,3 (C-9), 38,9 (C-10), 35,0 (C-11), 21,7 (C-12), 21,2 (C-13), 10,3 (C-14), 107,6 (C-15).

**(7R\*)-Oposit-4(15)-eno-1 $\beta$ ,7-diol [Octaidro-4 $\beta$ -hidróxi-3 $\beta$ -metil-7-metileno- $\alpha$ -(1-metiletil)-1H-indeno-1-metanol] (6)**

Óleo amarelo,  $[\alpha]_D^{23} +2,5^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>; conc. 0,93). RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_H$  (mult.; J em Hz; H): 3,56 (dd; 11,3 e 4,9; H-1), 3,21 (dd; 9,7 e 2,2; H-7), 0,88 (d; 6,8; H-12), 0,97 (d; 6,9; H-13), 0,64 (s; H-14), 4,79 (d; 1,3; H-15a), 4,92 (d; 1,3; H-15b). RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_C$ : 79,0 (C-1), 31,9 (C-2), 34,9 (C-3), 148,9 (C-4), 56,4 (C-5), 39,4 (C-6), 82,7 (C-7), 26,1 (C-8), 37,3 (C-9), 49,5 (C-10), 31,4 (C-11), 14,7 (C-12), 20,5 (C-13), 12,3 (C-14), 107,6 (C-15).

**(7R\*)-5-Epi-oposit-4(15)-eno-1 $\beta$ ,7-diol [Octaidro-4 $\beta$ -hidróxi-3 $\alpha$ -metil-7-metileno- $\alpha$ -(1-metiletil)-1H-indeno-1-metanol] (7)**

Óleo amarelo,  $[\alpha]_D^{23} -4,7^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>; conc. 0,17). RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C: Tabela 2.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A substância **1** apresentou-se como um óleo de coloração amarela e seu espectro IV indicou a presença de grupo hidroxila na estrutura (3420 cm<sup>-1</sup>). O espectro de RMN <sup>1</sup>H de **1** (Tabela 1) mostrou sinais relativos a quatro grupos metila [ $\delta$  0,69 (s), 0,84 (d, J = 7,1 Hz), 0,92 (d, J = 7,1 Hz) e 1,07 (t, J = 7,0 Hz)], a hidrogênios olefínicos (dois singletos largos a  $\delta$  4,83 e 4,91) e a hidrogênios de um grupo oximetilênico [ $\delta$  3,36 (dt, J = 15,4 e 7,0 Hz) e 3,32 (dt, J = 15,4 e 7,0 Hz)] e dois oximetínicos [ $\delta$  3,38 (dd, J = 12,2 e 5,2 Hz) e 3,55 (t, J = 10,6 Hz)]. No espectro de RMN <sup>13</sup>C (Tabela 1) foram listados dezessete sinais, os quais, com o auxílio das informações do espectro DEPT 135°, foram atribuídos a dois carbonos não ligados a hidrogênio (sendo um deles olefínico), cinco metínicos (sendo dois oxigenados), seis metilênicos (sendo um olefínico e um oximetilênico) e quatro metílicos. O espectro de massas de **1**, que apresentou M<sup>+</sup> em m/z 266, juntamente com os dados de RMN <sup>13</sup>C indicaram a fórmula molecular C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>. Os espectros de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C indicaram a presença de um grupo OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> e, portanto os quinze carbonos restantes sugeriram que **1** pertence à classe dos sesquiterpenos. A consideração do índice de deficiência de hidrogênios indicou tratar-se de uma estrutura bicíclica e, dentre as possibilidades, os dados do esqueleto carbônico mostraram-se compatíveis com o de um sesquiterpeno tipo eudesmano. Portanto, a proposta inicial para a estrutura da substância **1** foi a de um sesquiterpeno com esqueleto eudesmano, possuindo uma hidroxila secundária, um grupo O-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> e uma ligação dupla exocíclica. O experimento HSQC evidenciou as correlações que permitiram fazer as atribuições mostradas na Tabela 1. O experimento HMBC permitiu definir que o grupo etoxila estava ligado ao carbono metínico referente aos sinais  $\delta_C$  74,4/ $\delta_H$  3,55. A

localização deste grupo em C-6 foi definida pela correlação à longa distância do hidrogênio correspondente ao sinal a  $\delta_H$  3,55 com os carbonos metínicos a  $\delta_C$  51,8 e 47,0 atribuídos, respectivamente, a C-5 e C-7. A definição da posição da hidroxila secundária foi feita principalmente pela correlação no experimento HMBC entre o hidrogênio a  $\delta_H$  3,38 com o carbono quaternário a  $\delta_C$  42,1 (C-10) e o metileno a  $\delta_C$  32,1 (C-2). Das duas possibilidades para a ligação dupla, a localização na isopropila foi descartada em função dos dois dubletos referentes a duas metilas observados no espectro de RMN  $^1H$ , sendo, portanto, definida em C-4/C-15. A orientação equatorial ( $\beta$ ) da hidroxila de C-1 foi definida pela constante de acoplamento do sinal de H-1 ( $\delta_H$  3,38, *dd*,  $J = 12,2$  e  $5,2$  Hz), sendo confirmada pela correlação observada no experimento NOESY entre H-5/H-1. Da mesma maneira, o tripleto de  $J = 10,6$  Hz referente a H-6 indica dois acoplamentos *trans* diaxial e, portanto, que o grupo etoxila se encontra equatorialmente orientado. Assim, estrutura de **1** foi elucidada como sendo 6 $\alpha$ -etoxieudesm-4(15)-en-1 $\beta$ -ol, que corresponde a uma substância até então não relatada na literatura.

**Tabela 1.** Dados de RMN  $^1H$  (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) e  $^{13}C$  (75 MHz) de **1**

C/H	$\delta_C$	$\delta_H$	HMBC (H→C)
1	79,5	3,38 (1H; <i>dd</i> , 12,2 e 5,2 Hz)	C-10; C-2; C-14; C-9
2	32,1	1,81 (1H $\alpha$ ; <i>ddd</i> , 12,2, 5,2 e 2,3 Hz) 1,51 (1H $\beta$ ; <i>qd</i> , 12,2 e 5,2 Hz)	- -
3	35,1	2,26 (1H; <i>ddd</i> , 13,2, 5,2 e 2,3 Hz) 2,04 (1H; <i>ddd</i> , 13,2, 12,2 e 5,2 Hz)	C-4; C-15 -
4	144,7	-	-
5	51,8	1,90 (1H; <i>dt</i> , 10,6 Hz)	C-4; C-15; C-10
6	74,4	3,55 (1H; <i>t</i> , 10,6 Hz)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ; C-5; C-7
7	47,0	1,45 (1H; <i>td</i> , 10,6 e 3,0 Hz)	-
8	18,4	1,46 (1H $\beta$ ; <i>ddd</i> , 13,1, 10,6 e 3,0 Hz) 1,17 (1H $\alpha$ ; <i>dq</i> , 13,1 e 3,0 Hz)	- -
9	36,4	1,86 (1H $\beta$ ; <i>dt</i> , 13,1 e 3,0 Hz) 1,05 (1H $\alpha$ ; <i>td</i> , 13,1 e 3,0 Hz)	C-10 -
10	42,1	-	-
11	25,7	2,10 (1H; <i>sext</i> , 7,1 e 3,0 Hz)	-
12	16,0	0,84 (3H; <i>d</i> , 7,1 Hz)	C-11; C-7; C-13
13	21,3	0,92 (3H; <i>d</i> , 7,1 Hz)	C-11; C-7; C-12
14	11,7	0,69 (3H; <i>s</i> )	C-1; C-5; C-10; C-9
15	108,9	4,91 (1H; <i>st</i> ) 4,83 (1H; <i>st</i> )	C-5; C-3 C-5; C-3
-OCH <sub>2</sub> -	60,1	3,36 (1H; <i>dt</i> , 15,4 e 7,0 Hz) 3,32 (1H; <i>dt</i> , 15,4 e 7,0 Hz)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ; C-6 -
OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	15,8	1,07 (3H; <i>t</i> , 7,0 Hz)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

As substâncias **2-6** (Figura 1) foram identificadas através das análises dos espectros de RMN  $^1H$  e  $^{13}C$ , seguidas pela comparação com dados descritos na literatura, como sendo os sesquiterpenos eudesm-4(15)-eno-1 $\beta$ ,6 $\alpha$ -diol (**2**), 5-*epi*-eudesm-4(15)-eno-1 $\beta$ ,6 $\beta$ -diol (**3**),

eudesm-4(15)-eno-1 $\beta$ ,5 $\alpha$ -diol (**4**), eudesm-4(15),7-dien-1 $\beta$ -ol (**5**) e (7R\*)-oposit-4(15)-eno-1 $\beta$ ,7-diol (**6**).

O composto **2** já havia sido caracterizado nas cascas de *Guarea guidonia*<sup>2</sup> e a substância **3** foi obtida de uma hepática<sup>9</sup> e de plantas superiores.<sup>10</sup> A substância **4**, conhecida como Carainterol, também foi isolada de plantas<sup>11</sup> e, recentemente, foi sintetizada,<sup>12</sup> enquanto a substância **5** tem sido encontrada frequentemente em óleos essenciais.<sup>13,14</sup> A substância **6**, que possui o esqueleto pouco comum do tipo opositano, foi obtida anteriormente de plantas dos gêneros *Eringeron*,<sup>11</sup> *Senecio*<sup>15</sup> e *Tephrosia*.<sup>16</sup> No entanto, este é o primeiro registro de isolamento das substâncias **3-6** de Meliaceae.

**Tabela 2.** Dados de RMN  $^1H$  (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) e  $^{13}C$  (75 MHz) de **7**

C/H	$\delta^{13}C$	$\delta^1H$	HMBC (H→C)
1	82,6	3,69 (1H; <i>dd</i> , 11,8 e 4,3 Hz)	C-9; C-14
2	32,1	1,85 (1H $\alpha$ ; <i>dddd</i> , 14,0, 4,3, 4,3 e 4,3 Hz) 1,45 (1H $\beta$ ; <i>dddd</i> , 14,0, 12,0, 11,8 e 4,6 Hz)	- -
3	30,5	2,25 (1H $\alpha$ ; <i>ddd</i> , 13,0, 12,0 e 4,3 Hz) 2,35 (1H $\beta$ ; <i>dddd</i> , 13,0, 4,6, 4,3 e 1,7 Hz)	- -
4	150,4	-	-
5	62,0	2,15 (1H; <i>dd</i> , 10,0 e 1,7 Hz)	-
6	45,2	2,32 (1H $\beta$ ; <i>dddd</i> , 11,0, 11,0, 8,5 e 4,5 Hz)	-
7	71,6	3,35 (1H; <i>dd</i> , 8,5 e 2,9 Hz)	C-5; C-12
8	25,8	1,83 (1H $\alpha$ ; <i>dddd</i> , 13,0, 11,6, 11,0 e 5,7 Hz) 1,35 (1H $\beta$ ; <i>dddd</i> , 13,0, 11,7, 11,0 e 2,0 Hz)	- -
9	35,8	1,94 (1H $\alpha$ ; <i>ddd</i> , 13,0, 11,7 e 5,7 Hz) 1,33 (1H $\beta$ ; <i>ddd</i> , 13,0, 11,6 e 2,0 Hz)	- -
10	49,0	-	-
11	31,0	1,69 (1H $\beta$ ; <i>ddd</i> , 7,0, 6,8 e 2,9 Hz)	-
12	14,8	0,82 (3H; <i>d</i> , 6,8 Hz)	C-7; C-11; C-13
13	20,3	0,93 (3H; <i>d</i> , 7,0 Hz)	C-11; C-12
14	18,0	0,90 (3H; <i>s</i> )	C-10; C-9; C-5
15	112,1	4,91 (1H $\alpha$ ; <i>t</i> , 1,7 Hz) 4,85 (1H $\beta$ ; <i>t</i> , 1,7 Hz)	C-5; C-3 C-5; C-3

A substância **7** apresentou aspecto oleoso e coloração amarela e seu espectro de IV mostrou uma banda de absorção a 3440 cm<sup>-1</sup>, correspondente a um grupo hidroxila. Seu espectro de RMN  $^1H$  (Tabela 2) apresentou sinais relativos a três grupos metila a  $\delta_H$  0,82 (*d*,  $J = 6,8$  Hz), 0,90 (*s*) e 0,93 (*d*,  $J = 7,0$  Hz), a dois hidrogênios metilênicos olefínicos a  $\delta_H$  4,85 e 4,91 (*t*,  $J = 1,7$  Hz) e a dois hidrogênios oximetínicos a  $\delta_H$  3,35 (*dd*,  $J = 8,5$  e  $2,9$  Hz) e 3,69 (*dd*,  $J = 11,8$  e  $4,3$  Hz). No espectro de RMN  $^{13}C$  de **7** (Tabela 2) foram evidenciados quinze sinais, os quais, com auxílio das informações fornecidas pelo espectro DEPT 135°, foram atribuídos a dois carbonos não ligados a hidrogênio (sendo um deles olefínico), cinco metínicos (sendo dois oxigenados), cinco metilênicos (sendo um olefínico) e três metílicos. Estes dados, juntamente com os do espectro de massas, onde se observou o [M - H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> em *m/z* 220, indicaram a fórmula molecular C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> para **7**. A análise dos dados espectrais de **7** mostrou uma grande semelhança com os do sesquiterpeno com o esqueleto rearranjado **6**. Os experimentos bidimensionais HSQC e HMBC permitiram definir as atribuições mostradas na Tabela 2. Destacam-se no experimento HMBC as correlações entre o hidrogênio correspondente a  $\delta_H$  3,35 (H-7) e os carbonos a  $\delta_C$  62,0 (C-5) e 14,8 (C-12) e também entre o hidrogênio referente ao sinal a  $\delta_H$  3,69 (H-1) e os carbonos em  $\delta$  35,8 (C-9) e 18,0 (C-14).

Uma diferença marcante entre os valores de RMN  $^{13}\text{C}$  dos compostos **6** e **7** foi o deslocamento químico de C-14,  $\delta_{\text{C}}$  11,7 no primeiro e  $\delta_{\text{C}}$  20,3 no segundo. Estes dados são compatíveis com uma modificação na estereoquímica da junção dos anéis, que seria, portanto, *cis* no composto **7**. Esta proposta é compatível com a correlação observada no experimento NOESY entre H-5 e H-14 e entre H-5/H-7, confirmando as estereoquímicas destes carbonos conforme mostrado na Figura 1.

A estereoquímica relativa de C-7 foi determinada por comparação com dados espectrais de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  de **6**. Desta forma, a estrutura de **7** foi elucidada como sendo (7R\*)-5-*epi*-oposit-4(15)-eno-1 $\beta$ ,7-diol (**7**), que corresponde a uma substância que está sendo descrita pela primeira vez.

## CONCLUSÃO

O estudo químico de sementes de um espécime de *Guarea guidonia* coletadas no distrito de Palmeiras, município de Dois Irmãos do Buriti – MS, levou ao isolamento de sete sesquiterpenos (**1-7**). As substâncias 6 $\alpha$ -etoxieudesm-4(15)-en-1 $\beta$ -ol (**1**) e (7R\*)-5-*epi*-oposit-4(15)-eno-1 $\beta$ ,7-diol (**7**) são inéditas, enquanto eudesm-4(15)-eno-1 $\beta$ ,6 $\alpha$ -diol (**2**) foi obtido em estudos anteriores realizados com cascas *G. guidonia*. Este é o primeiro registro de isolamento dos sesquiterpenos 5-*epi*-eudesm-4(15)-eno-1 $\beta$ ,6 $\beta$ -diol (**3**), eudesm-4(15)-eno-1 $\beta$ ,5 $\alpha$ -diol (**4**), eudesm-4(15),7-dien-1 $\beta$ -ol (**5**) e (7R\*)-oposit-4(15)-eno-1 $\beta$ ,7-diol (**6**) em Meliaceae.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , HSQC, HMBC, COSY, NOESY e *J-resolved*, de substâncias isoladas de sementes de *Guarea guidonia*, estão disponíveis gratuitamente em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF.

## AGRADECIMENTOS

À FUNDECT-MS, CNPq, CAPES, CPq-PROPP/UFMS pelo apoio financeiro, à MSc. U. M. Resende (DBI/UFMS) pela identificação do material botânico e à Dra. E. D. Rodrigues pela obtenção e auxílio na análise dos experimentos de RMN *J-resolved*  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ .

## REFERÊNCIAS

1. Corrêa, M. P.; *Dicionário das Plantas Úteis do Brasil e das Exóticas Cultivadas*, Imprensa Nacional: Rio de Janeiro, 1984, vol. 2.
2. Garcez, F. R.; Núñez, C. V.; Garcez, W. S.; Almeida, R. M.; Roque, N. F.; *Planta Med.* **1998**, *64*, 79.
3. Lukacova, V.; Polonsky, J.; Moretti, C.; Pettit, G. R.; Schmidt, J. M.; *J. Nat. Prod.* **1982**, *45*, 288.
4. Lago, J. H. G.; Brochini, C. B.; Roque, N. F.; *Phytochemistry* **2002**, *60*, 333.
5. Garcez, W. S.; Garcez, F. R.; Soares, L. R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 1073.
6. Furlan, M.; Lopes, M. N.; Fernandes, J. B.; Pirani, J. R.; *Phytochemistry* **1996**, *41*, 1159.
7. Brochini, C. B.; Roque, N. F.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, 361.
8. Lago, J. H. G.; Brochini, C. B.; Roque, N. F.; *J. Essent. Oil Res.* **2005**, *17*, 271.
9. Nagashima, F.; Kishi, K.; Hamada, Y.; Takaoka, S.; Asakawa, Y.; *Phytochemistry* **2005**, *66*, 1662.
10. Zhang, H.; Tan, G. T.; Santarsiero, B. D.; Mesecar, A. D.; Hung, N. V.; Cuong, N. M.; Soejarto, D. D.; Pezzuto, J. M.; Fong, H. H. S.; *J. Nat. Prod.* **2003**, *66*, 609.
11. Iijima, T.; Yaoita, Y.; Kikuchi, M.; *Chem. Pharm. Bull.* **2003**, *51*, 545.
12. Ma, K.; Zhang, C.; Liu, M.; Chu, Y.; Zhou, L.; Hu, C.; Ye, D.; *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 1870.
13. Sun, Z.; Chen, B.; Zhang, S.; Hu, C.; *J. Nat. Prod.* **2004**, *67*, 1975.
14. Botrel, P. P.; Pinto, J. E. B. P.; de Araujo, A. C. C.; Bertolucci, S. K. V.; Figueiredo, F. C.; Ferri, P. H.; da Costa, D. P.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 33.
15. Xie, W. D.; Niu, Y. F.; Lai, P. X.; Row, K. H.; *Chem. Pharm. Bull.* **2010**, *58*, 991.
16. Wei, H. H.; Xu, H. H.; Xie, H. H.; Xu, L. X.; Wei, X. Y.; *Helv. Chim. Acta* **2009**, *92*, 370.