

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDO QUÍMICO DE GALHOS DE *Zanthoxylum djalma-*
batistae E RÁQUIS FOLIAR DE *Spathelia excelsa*
(RUTACEAE)

LORETTA ENNES DE CARVALHO

MANAUS
2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LORETTA ENNES DE CARVALHO

ESTUDO QUÍMICO DE GALHOS DE *Zanthoxylum djalmabatistae* E RÁQUIS FOLIAR DE *Spathelia excelsa*
(RUTACEAE)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração em Química Orgânica

Orientadora: Dra. Maria da Paz Lima
Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia

MANAUS
2009

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da UFAM

C331e Carvalho, Loretta Ennes de
Estudo químico de galhos de *Zanthoxylum djalma-batistae* e Raquis
Foliar de *Spathelia excelsa* (Rutaceae) / Loretta Ennes de Carvalho. -
Manaus, AM : UFAM, 2009.
125 p. : il. ; 30 cm

Inclui referências.
Dissertação (Mestre em Química). Universidade Federal do
Amazonas. Orientadora: Profa. Dra. Maria da Paz Lima.

1. Rutáceas 2. Química biológica I. Lima, Maria da Paz (Orient.) II.
Título

CDU (1997): 582.751.9(043.3)

LORETTA ENNES DE CARVALHO

ESTUDO QUÍMICO DE GALHOS DE *Zanthoxylum djalmabatistae* E RÁQUIS FOLIAR DE *Spathelia excelsa*
(RUTACEAE)

Aprovado em 16 de dezembro de 2009.

BANCA EXAMINADORA

Dra Maria da Paz Lima, Presidente
Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA)

Dra. Cecilia Veronica Nunez, Membro
Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA)

Dra. Maria de Meneses Pereira, Membro
Universidade Federal do Amazonas (UFAM)

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, por ter me abençoado, amparado e sempre ter me mostrado a saída nos momentos adversos.

À **Dra. Maria da Paz Lima**, pela amizade, orientação, incentivo e compreensão ao longo dessa jornada. Agradeço as trocas, contribuições e orientações devotadas ao trabalho durante os momentos de elaboração e discussão. Além da confiança e oportunidade de trabalho em meu processo de aprendizagem.

À **minha família**, em especial à **minha querida mãe**, por ser a melhor mãe do mundo, amiga leal e confidente de todos os momentos, sempre com um sorriso amoroso no rosto e paciência durante toda essa jornada; aos meus irmãos **Beth** e **Jr.** e minha cunhada **Eliane**, pela força, preocupação e palavras de incentivo que tanto me ajudaram.

Às amigas **Darlene Pinto** e **Lyege Magalhães**, pela amizade, companheirismo, muitas horas de estudos e momentos de descontração. A vocês, muito obrigada por há tanto tempo fazerem parte da minha vida.

Às amigas **Rafaela Cardoso** e **Sâmia Miguez**, por estarem sempre perto de mim, me incentivando nos momentos difíceis e me encorajando a seguir em frente.

À minha querida sobrinha **Lorena Cursino** pelo otimismo sempre presente, pela força, pela ajuda oferecida cada vez que eu precisava.

Aos amigos do Laboratório 19 da CPPN/INPA: **Willian Hayasida**, **Mauro Garcia** e **Elaine Cristina** por proporcionarem um ótimo ambiente de trabalho.

Ao **Dr. Antônio Gilberto Ferreira**, da UFSCar, pelos espectros de RMN obtidos.

À **Dra. Marcia Ortiz** e **Dra. Roselaine Facanali**, do IAC, pelo auxílio na análise dos óleos essenciais.

À **Universidade Federal do Amazonas (UFAM)**, pela oportunidade de aprimoramento oferecido pelo Programa de Pós-Graduação em Química e em especial aos

Professores, por sua dedicação.

Aos **professores** da Banca.

Ao **Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)** pela bolsa concedida para a realização deste trabalho.

Enfim, agradeço a todos que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Palavras-Chave: *Zanthoxylum djalma-batistae*; *Spathelia excelsa*; Estudo fitoquímico

A família Rutaceae apresenta uma grande diversidade de metabólitos secundários, com potencial biológico e/ou farmacêutico, o que tem despertado interesse nos estudos de suas espécies. Apesar da Amazônia possuir uma grande diversidade de espécies pertencentes a esta família, existem poucos trabalhos envolvendo a identificação de seus metabólitos secundários. Visando contribuir para o conhecimento do perfil químico da família na região, selecionou-se para este estudo as espécies *Zanthoxylum djalma-batistae* (Albuq.) P.G. Waterman e *Spathelia excelsa* (Krause) R.S. Cowan & Brizicky. Assim, coletaram-se galhos de *Z. djalma-batistae* e ramos foliares de *S. excelsa* de indivíduos ocorrentes na Reserva Ducke, para estudos fitoquímicos. O extrato metanólico dos galhos de *Z. djalma-batistae* foi submetido a uma partição, originando 4 fases orgânicas. As fases em hexano e diclorometano, após sucessivos fracionamentos cromatográficos forneceram a mistura dos triterpenos lupeol e epilupeol. O extrato metanólico dos ramos foliares de *S. excelsa* foi fracionado em coluna de sílica gel fornecendo 56 frações. A fração 43 foi submetida a novos fracionamentos em colunas de sílica gel e Sephadex LH-20 resultando no isolamento dos limonóides perforatina e limonina diosfenol, além da cromona identificada como biflorina. O fracionamento do extrato em CH₂Cl₂ dos ramos foliares foi efetuado em coluna de sílica gel, resultando em 43 frações e da fração 40, contendo sólido, foi purificado em acetona o triterpeno do tipo glabretal 3 β -angeloil-21,24-epóxi-7 α ,21 α ,23 α ,25-tetra-hidróxi-4 α ,4 β ,8 β ,10 β -tetrametil-25-dimetil-14,18-ciclo-5 α ,13 α ,4 α ,17 α -colestano. Também foi obtido óleo essencial, por hidrodestilação dos ramos foliares de *S. excelsa* e com base nas análises por CG/EM identificaram-se 13 componentes voláteis (sesquiterpenos), predominando o epóxi-cariofileno (20,54%), β -bisaboleno (9,87%), 1,10-di-*epi*-cubenol (7,51%) e γ -cadineno (4,68%).

ABSTRACT

Key words: *Zanthoxylum djalma-batistae*; *Spathelia excelsa*; Phytochemical study

The family Rutaceae presents a great diversity of secondary metabolites with potential biological and/or pharmaceutical, which has attracted interest in the studies of its species. Although the Amazon possess a great diversity of species belonging to this family, there are few studies involving the identification of their secondary metabolites. To contribute to the knowledge of the chemical profile of the family in the region, was selected for this study *Zanthoxylum djalma-batistae* (Albuq.) P.G. Waterman and *Spathelia excelsa* (Krause) R.S. Cowan & Brizicky species. Thus, were collected branches of *Z. djalma-batistae* and foliar rachis of *S. excelsa* of individuals occurring in the Ducke Reserve for phytochemical studies. The branches methanolic extract of *Z. djalma-batista* was submitted to a partition, resulting in 4 organic phases. The hexane and dichloromethane phases, after successive fractioning gave the isolation of the mixture of the triterpenes lupeol and epilupeol. The methanolic extract of the foliar rachis of *S. excelsa* was fractionated on a column of silica gel yielding 56 fractions. The fraction 43 was subjected to further fractionation in columns of silica gel and Sephadex LH-20 resulting in the isolation of limonoids perforatine and limonine diosphenol, in addition to chromone identified as biflorin. The fractionation of the CH₂Cl₂ extract was performed on a column of silica gel, resulting in 43 fractions and the fraction 40 with solid was purified in acetone the glabretal triterpene type 3 β -angeloyl-21,24-epoxy-7 α , 21 α ,23 α ,25-tetrahydroxy-4 α ,4 β ,8 β ,10 β -tetramethyl-25-dimethyl-14,18-cyclo-5 α ,13 α ,14 α 17 α -cholestane. Also the essential oil was obtained for hydrodistillation of the foliar rachis of *S. excelsa* and on the basis of the analyses for GC/MS were identified 13 volatile components (sesquiterpenes), predominating caryophyllene-epoxide (20.54%), β -bisabolene (9.87%), 1,10-di-*epi*-cubenol (7.51%) and γ -cadinene (4.68%).

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Espécies da família Rutaceae encontradas no estado do Amazonas, segundo Herbário do INPA	16
Tabela 2. Alcalóides do tipo Quinolinona	20
Tabela 3. Alcalóides do tipo Diidrofuroquinolino	20
Tabela 4. Alcalóides do tipo Piranoquinolino	22
Tabela 5. Alcalóides do tipo Acridona	23
Tabela 6. Alcalóides do tipo Quinazolino	23
Tabela 7. Alcalóides do tipo Indolopiridoquinazolino	24
Tabela 8. Alcalóides do tipo β -carbolino	24
Tabela 9. Alcalóides do tipo 6-Cantinona	25
Tabela 10. Alcalóides do tipo Feniletilamina	26
Tabela 11. Alcalóides do tipo Isoquinolino	28
Tabela 12. Alcalóides do tipo Aporfina	29
Tabela 13. Alcalóides do tipo Protoberberina	30
Tabela 14. Alcalóides do tipo Protopina	30
Tabela 15. Alcalóides do tipo Benzo[c]fenantridina	31
Tabela 16. Alcalóides do tipo Acil isobutilamina	35
Tabela 17. Cumarinas simples	36
Tabela 18. Furocumarinas lineares	38
Tabela 19. Piranocumarinas angulares	39
Tabela 20. Piranocumarinas Lineares	40
Tabela 21. Lignanas com anel furano substituído	41
Tabela 22. Lignanas do tipo dibenzilbutirolactonas	42
Tabela 23. Lignanas do tipo 2,6-diaril-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octanos	43
Tabela 24. Esqueleto básico de flavonóides isolados em <i>Zanthoxylum</i>	45
Tabela 25. Triterpenos com esqueleto do tipo lupano	46
Tabela 26. Outros triterpenos isolados em espécies de <i>Zanthoxylum</i>	47
Tabela 27. Esteróides de <i>Zanthoxyum</i>	48
Tabela 28. Metabólitos secundários isolados em <i>S. excelsa</i>	51
Tabela 29. Reunião das frações obtidas de ZGM-I	63

Tabela 30. Reunião das frações obtidas de ZGM-II	65
Tabela 31. Reunião das frações obtidas de ZGM-II.2	66
Tabela 32. Reunião das frações de SCHM	69
Tabela 33. Reunião das frações de SCHM-43	71
Tabela 34. Reunião das frações de SCHM-43.11	72
Tabela 35. Reunião das frações de SCHM-43.27	73
Tabela 36. Dados de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) de lupeol e epilupeol	81
Tabela 37. Dados de RMN de ^1H e ^{13}C da substância SCHM-43.11.41.7	86
Tabela 38. Dados de RMN de ^1H e ^{13}C da substância SCHM-43.11.41.14	90
Tabela 39. Dados de RMN de ^{13}C da substância SCHM-43.27.20. 26. 27 comparados com a literatura	96
Tabela 40. Dados de RMN de ^1H e ^{13}C da substância SCHM-40s comparados com a literatura	101
Tabela 41. Constituintes do óleo essencial de <i>S. excelsa</i>	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ocorrência mundial das espécies da família Rutaceae	15
Figura 2. Partes aéreas de <i>Z. djalma-batistae</i>	57
Figura 3. Folhas de <i>S. excelsa</i>	58
Figura 4. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) de ZGM-I.4a2s	82
Figura 5. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) de ZGM-I.4a2s	83
Figura 6. Expansão da região de δ 55,3 -14,1 no espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) de ZGM-I.4a2s	84
Figura 7. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) de SCHM-43.11.41.7	87
Figura 8. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) de SCHM-43.11.41.7	88
Figura 9. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) de SCHM-43.11.41.14	91
Figura 10. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) de SCHM-43.11.41.14	92
Figura 11. Expansão da região δ 205-90 do espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) de SCHM-43.11.41.14	93
Figura 12. Expansão da região δ 80-15 do espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) de SCHM-43.11.41.14	94
Figura 13. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, MeOD) de SCHM-43.27.20.26.27	97
Figura 14. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, MeOD) de SCHM-43.27.20.26.27	98
Figura 15. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_3\text{N}$) de SCHD-40s	102
Figura 16. Espectro de COSY de SCHD-40s	103
Figura 17. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_3\text{N}$) de SCHD-40s	104
Figura 18. Mapa de contorno de HSQC de SCHD-40s	105
Figura 19. Cromatograma do óleo essencial de <i>S. excelsa</i>	106

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Obtenção dos extratos de galhos de <i>Z. djalma-batistae</i>	59
Esquema 2. Obtenção dos extratos dos ráquis foliares de <i>S. excelsa</i>	60
Esquema 3. Partição do extrato metanólico dos galhos de <i>Z. djalma-batistae</i>	61
Esquema 4. Fracionamento cromatográfico de ZGM-I	62
Esquema 5. Filtração em celulose de ZGM-I.4 e obtenção de ZGMI.4a2s	64
Esquema 6. Filtração em celulose de ZGM-II	65
Esquema 7. Fracionamento cromatográfico de ZGM-II.2	66
Esquema 8. Fracionamento cromatográfico de ZGM-II.2A	67
Esquema 9. Fracionamento cromatográfico de SCHM	68
Esquema 10. Fracionamento cromatográfico de SCHM-43	70
Esquema 11. Fracionamento cromatográfico de SCHM-43.11	71
Esquema 12. Fracionamento cromatográfico de SCHM-43.11.41	72
Esquema 13. Fracionamento cromatográfico de SCHM-43.27	73
Esquema 14. Fracionamento cromatográfico de SCHM-43.27.20	74
Esquema 15. Fracionamento cromatográfico de SCHD	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CC:	Cromatografia em Coluna
CCD:	Cromatografia em Camada Delgada
CG/EM:	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas
COSY:	Correlation Spectroscopy
<i>d</i> :	Dubleto
<i>dd</i> :	Duplo dubleto
Fr.	Fração
h:	Altura
HSQC:	Heteronuclear Spectroscopy Quantum Correlation
IAC:	Instituto Agronômico de Campinas
IR:	Índice de retenção
<i>J</i> :	Constante de Acoplamento
<i>m</i> :	Multiplete
RMN ¹ H:	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RMN ¹³ C:	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
<i>sl</i> :	Singleto largo
SCHD:	Extrato diclorometânico dos ráquis foliares de <i>S. excelsa</i>
SCHH:	Extrato hexânico dos ráquis foliares de <i>S. excelsa</i>
SCHM:	Extrato metanólico dos ráquis foliares de <i>S. excelsa</i>
<i>t</i> :	Triplete
ZGH:	Extrato hexânico dos galhos de <i>Z. djalma-batistae</i>
ZGM:	Extrato metanólico dos galhos de <i>Z. djalma-batistae</i>
ZGM-I:	Fase hexânica do extrato metanólico dos galhos de <i>Z. djalma-batistae</i>
ZGM-II:	Fase diclorometânica do extrato metanólico dos galhos de <i>Z. djalma-batistae</i>
ZGM-III:	Fase em acetato de etila do extrato metanólico dos galhos de <i>Z. djalma-batistae</i>
ZGM-IV:	Fase butanólica do extrato metanólico dos galhos de <i>Z. djalma-batistae</i>
ZGM-V:	Fase aquosa do extrato metanólico dos galhos de <i>Z. djalma-batistae</i>
δ:	Deslocamento químico em parte por milhão
Φ:	Diâmetro

SUMÁRIO

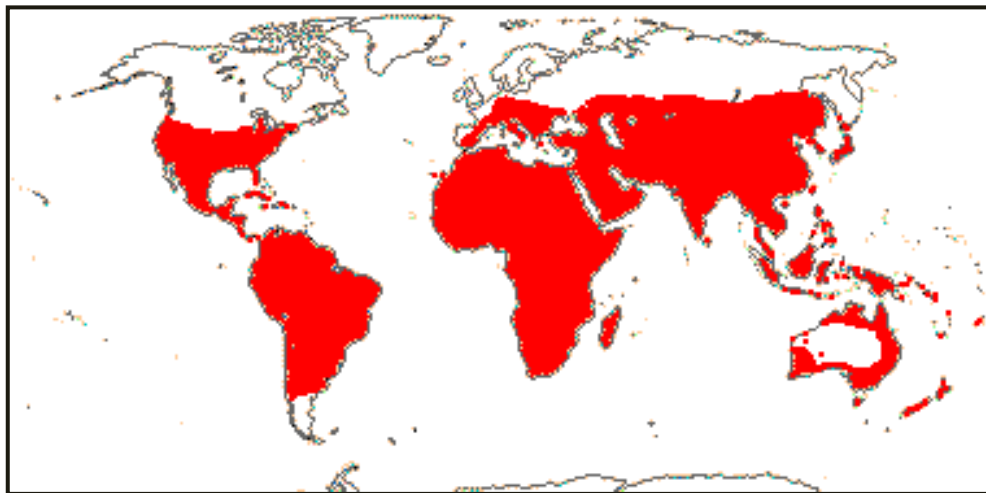
1.INTRODUÇÃO	14
1.1 A Família Rutaceae	15
1.2. O Gênero <i>Zanthoxylum</i>	18
1.2.1 Alcalóides de <i>Zanthoxylum</i>	19
1.2.2. Cumarinas de <i>Zanthoxylum</i>	36
1.2.3. Lignanas de <i>Zanthoxylum</i>	41
1.2.4. Flavonóides de <i>Zanthoxylum</i>	45
1.2.5. Terpenóides e esteróides de <i>Zanthoxylum</i>	46
1.2.6. A espécie <i>Zanthoxylum djalma-batistae</i>	49
1.3. O gênero <i>Spathelia</i>	49
2. OBJETIVOS	52
2.1. Objetivo geral	53
2.2. Objetivos específicos	53
3.EXPERIMENTAL	54
3.1. Materiais utilizados	55
3.2. Equipamentos	56
3.3. Material botânico	57
3.3.1. Coleta e identificação	57
3.3.2. Processamento das amostras vegetais	58
3.3.3. Preparação dos extratos brutos	59
3.4. Extratos de <i>Z. djalma-batistae</i>	61
3.4.1. Fracionamento cromatográfico da fase hexânica (ZGM-I)	62
3.4.2. Fracionamento cromatográfico da fase diclorometano (ZGM-II)	65
3.5. Extratos de <i>S. excelsa</i>	68
3.5.1. Fracionamento cromatográfico do extrato metanólico (SCHM)	68
3.5.1.2. Fracionamento da fração SCHM-43	70
3.5.2. Fracionamento cromatográfico do extrato diclorometânico (SCHD)	75
3.5.3. Obtenção dos óleos essenciais	76

4.RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
4.1. Estruturas das substâncias isoladas	78
4.2. Identificação das substâncias isoladas de <i>Z. djalma batistae</i>	79
4.2.1. Identificação de ZGM-4a2s	79
4.3. Identificação das substâncias isoladas de <i>S. excelsa</i>	85
4.3.1. Identificação da substância SCHM-43.11.41.7	85
4.3.2. Identificação da substância SCHM-43.11.41.14	89
4.3.3. Identificação da substância SCHM-43.27.20.26.27	95
4.3.4. Identificação da substância SCHD-40s	99
4.3.5. Óleo essencial de <i>S. excelsa</i>	106
5. CONCLUSÕES	108
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

1. INTRODUÇÃO

1.1. A Família Rutaceae

A família Rutaceae é amplamente distribuída pelas regiões tropicais e temperadas do mundo (figura 1), sendo constituída por mais de 1600 espécies distribuídas em cerca de 150 gêneros. Na região neotropical, ocorrem 52 gêneros, apresentando centro de diversidade no Brasil, na Amazônia e Mata Atlântica (PIRANI & COSTA, 1999). No Herbário do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA), estão catalogadas 106 espécies pertencentes a 36 gêneros de ocorrência na região norte. No estado do Amazonas, estão registradas 61 espécies, sendo o gênero *Zanthoxylum* o que apresenta maior número de espécies (tabela 1).



<http://www.mobot.org/MOBOT/research/APWeb>

Figura 1. Ocorrência mundial das espécies da família Rutaceae

Tabela 1. Espécies da família Rutaceae encontradas no estado do Amazonas, segundo Herbário do INPA

GÊNEROS	ESPÉCIES
<i>Adiscanthus</i>	<i>Adiscanthus fusciflorus</i>
<i>Angostura</i>	<i>Angostura tapajozensis</i>
<i>Citrus</i>	<i>Citrus aurantifolia</i> , <i>C.aurantium</i> , <i>C. limon</i> , <i>C. sinensis</i>
<i>Conchocarpus</i>	<i>Conchocarpus acuminatus</i> , <i>C. fanshawei</i> , <i>C. grandis</i> , <i>C. guyanensis</i> , <i>C. heterophyllus</i> , <i>C. ramiflorus</i> , <i>C. toxicarius</i>
<i>Erythrochiton</i>	<i>Erythrochiton brasiliensis</i>
<i>Ertela</i>	<i>Ertela trifolia</i>
<i>Esenbeckia</i>	<i>Esenbeckia amazônica</i> , <i>E. lowanii</i> , <i>E. pilocarpoides</i> ssp <i>pilocarpoides</i>
<i>Euxylophora</i>	<i>Euxylophora paraensis</i>
<i>Fagara</i>	<i>Fagara machadoi</i> , <i>F. prancei</i>
<i>Galipea</i>	<i>Galipea trifoliata</i>
<i>Hortia</i>	<i>Hortia coccínea</i> , <i>H. longifolia</i> , <i>H. nudipetala</i> , <i>H. superba</i> , <i>H. vandelliana</i>
<i>Leptothyrsa</i>	<i>Leptothyrsa sprucei</i>
<i>Metrodorea</i>	<i>Metrodorea flavida</i>
<i>Monnieria</i>	<i>Monnieria trifoliolata</i>
<i>Murraya</i>	<i>Murraya paniculata</i>
<i>Myllanthus</i>	<i>Myllanthus ulei</i>
<i>Nycticalanthus</i>	<i>Nycticalanthus speciosus</i>
<i>Raiua</i>	<i>Raiua prancei</i>
<i>Raputia</i>	<i>Raputia maroana</i> , <i>R. megalantha</i> , <i>R. praetermissa</i> , <i>R. simulans</i> , <i>R. ulei</i>
<i>Ravenia</i>	<i>Ravenia biramosa</i> , <i>R. pseudalterna</i>
<i>Raveniopsis</i>	<i>Raveniopsis aracaensis</i>
<i>Ruta</i>	<i>Ruta graveolens</i>
<i>Spathelia</i>	<i>Spathelia excelsa</i>
<i>Spiranthera</i>	<i>Spiranthera guianensis</i> , <i>S. parviflora</i>
<i>Ticorea</i>	<i>Ticorea longiflora</i> , <i>T. tubiflora</i>
<i>Zanthoxylum</i>	<i>Zanthoxylum</i> sp.1, <i>Z. sp. 2</i> , <i>Z. amapaense</i> , <i>Z. apiculatum</i> , <i>Z. compactum</i> , <i>Z. djalma-batistae</i> , <i>Z. huberi</i> , <i>Z. paulae</i> , <i>Z. riedelianum</i> , <i>Z. rhoifolium</i> , <i>Z. rhoifolium</i> var. <i>sessilifolium</i> , <i>Z. sprucei</i>

A família Rutaceae apresenta diversos gêneros de importância medicinal e/ou econômica (WEBER, 2005) como exemplificado pelo gênero *Citrus*, produtor de frutas cítricas, sendo a laranja a mais conhecida, cuja produção e industrialização estão concentradas em quatro países e o Brasil destaca-se por ser o maior produtor, respondendo por um terço da produção mundial da fruta e quase 50% do suco fabricado. O óleo essencial extraído do pericarpo da laranja é um subproduto da indústria do suco, utilizado em perfumaria, sabonetes e na área farmacêutica em geral, além de materiais de limpeza, na confecção de balas e bebidas (BIZZO et al., 2009; SILVA-SANTOS et al., 2006).

A espécie *Ruta graveolens* L., popularmente conhecida como arruda, fornece, além de outros metabólitos, a rutina (vitamina P), um flavonóide empregado no tratamento de enfermidades caracterizadas por hemorragias e fragilidade capilar (ZUANAZZI et al., 2004). A espécie *Pilocarpus microphyllus* Stapf (jaborandi), nativa do estado do Maranhão, é a única fonte industrial de pilocarpina, alcalóide muito utilizado na forma de colírios para o tratamento de glaucoma, podendo também ser empregado contra a calvície através de xampus (LÚCIO et al., 2002; ROSAS, 2005). Tanto a rutina quanto a pilocarpina são comercializados pelo grupo Merck como substâncias puras, respondendo por cerca de 50% das vendas da empresa, a qual é uma das mais importantes na indústria de produtos naturais do país (FERREIRA et al., 1998).

A diversidade de metabólitos secundários nesta família bem como o potencial biológico e/ou farmacêutico tem despertado interesse nos estudos de suas espécies. Entre esses metabólitos, destacam-se os alcalóides, principalmente os derivados do ácido antranílico, triptofano, fenilalanina e tirosina (MESTER, 1983); cumarinas, sendo mais comuns as lineares, do tipo furano e piranocumarina (GRAY, 1983); lignanas, destacando-se os tipos 1,4-diarilbutano, furanosubstituída, dibenzilbutirolactona, naftaleno e 2,6-diaril-3,7-

dioxaciclo[3.3.0]octano (O'SULIVAN,1983); e limonóides, com anéis A e D modificados (DREYER, 1983).

Apesar da Amazônia apresentar uma grande diversidade de espécies pertencentes à família Rutaceae, existem poucos trabalhos envolvendo a identificação de seus metabólitos secundários. Visando contribuir para o conhecimento do perfil químico da família na região, selecionou-se para este estudo uma espécie do gênero *Zanthoxylum* e outra de *Spathelia*.

1.2. O Gênero *Zanthoxylum*

O gênero *Zanthoxylum* apresenta mais de 200 espécies distribuídas por zonas tropicais e temperadas do mundo. É um dos gêneros mais conhecidos da família Rutaceae, com ocorrência em praticamente todo o Brasil, onde 25 espécies estão presentes (PIRANI et al., 2007). As árvores do gênero variam de 6 a 18 metros de altura, frequentemente apresentam espinhos e algumas espécies possuem tronco ereto, com volume de madeira apreciável para uso em serraria (LORENZI., 1992).

Algumas espécies são utilizadas na medicina popular no tratamento de diversas enfermidades. O chá da casca do caule de *Z. tingoassuiba* (casca-preciosa, limão-bravo), por exemplo, é empregado como antiespasmódico, analgésico, antifúngico, sudorífero, além de anti-inflamatório para infecções de garganta (SILVA et al., 2008). Na Ásia, mais especificamente em Taiwan, costuma-se empregar a casca da madeira de *Z. integrifoliolum* contra picada de cobras e de *Z. tetraspermum* no tratamento de reumatismo e diarreias (DIÉGUEZ-HURTADO et al., 2003). Há relatos do uso de algumas espécies no tratamento de dores de ouvido e de dente, doenças cardiovasculares, entre outras (CALDERWOOD et al., 1970; GESSLER et al., 1994).

Na Amazônia, as espécies de *Zanthoxylum* são conhecidas como tamanqueira, maminha-de-porca, limãozinho e amarelinho. Suas madeiras são utilizadas na indústria de

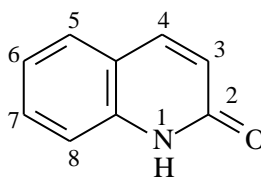
calçados e celulose, na confecção de cabos de ferramentas e instrumentos agrícolas, remos, carroçaria, marcenaria, além do emprego na construção civil (LORENZI, 1992; RIBEIRO et al., 1999; SILVA, 2002).

As espécies deste gênero são bastante investigadas do ponto de vista químico e biológico. Alguns exemplos de comprovação do potencial biológico no gênero são relatados pela atividade viruscida em cumarinas isoladas de *Z. schinifolium* (CHANG et al., 1997), leishmanicida em alcalóides de *Z. chiloperone* (FERREIRA et al., 2002), antifúngica e bactericida em alcalóides de *Z. tetraspermum* e de *Z. caudatum* (NISSANKA et al., 2001).

De acordo com o levantamento bibliográfico realizado, os estudos fitoquímicos efetuados em diversas espécies indicam o isolamento e identificação principalmente de alcalóides, cumarinas, lignanas, flavonóides, terpenos e esteróides.

1.2.1 Alcalóides de *Zanthoxylum*

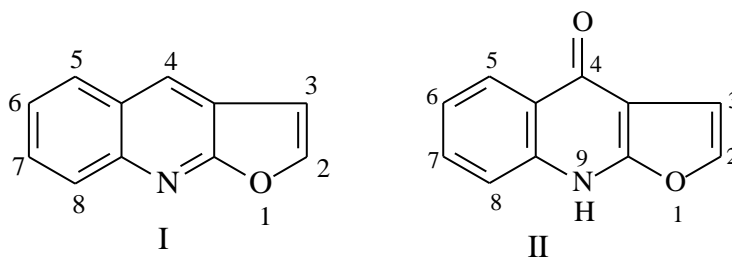
Os alcalóides isolados em espécies de *Zanthoxylum* são principalmente os derivados do ácido antranílico, com os tipos quinolinona (tabela 2), diidrofuroquinolino (tabela 3), piranoquinolino (tabela 4), acridona (tabela 5), quinazolino e indolopiridoquinazolino (tabelas 6-7); derivado do triptofano, com esqueletos do tipo β -carbolino (tabela 8) e 6-cantinona (tabela 9); derivado da fenilalanina e/ou tirosina, feniletilamina (tabela 10), isoquinolino (tabela 11), aporfina (tabela 12), protoberberina (tabela 13), protopina (tabela 14) e benzo[c]fenantridina (tabela 15), além dos alcalóides derivados de outros aminoácidos, tipo acil isobutilamina (tabela 16), pirrol e piperidina.

Tabela 2. Alcalóides do tipo Quinolinona

Substância	Substituinte	Ocorrência
Atanina	3-Pre ^a , 4-OMe	<i>Z. wutaiense</i> ³
Edulinina	1-Me, 3-Pre ^b , 4-OMe	<i>Z. williamsii</i> ¹¹
Edulitina	4,8-diOMe	<i>Z. avicennae</i> ⁴ , <i>Z. simulans</i> ^{7,9,10}
Lunacridina	1-Me, 3-Pre ^c , 4,8-diOMe	<i>Z. budrunga</i> ⁶
<i>N</i> -metilatanina	1-Me, 3-Pre ^a , 4-OMe	<i>Z. rigidum</i> ²
-----	1 -Me, 4-OMe	<i>Z. avicennae</i> ⁴ , <i>Z. cuspidatum</i> ¹² , <i>Z. decaryz</i> ¹² , <i>Z. integrifolium</i> ⁵ , <i>Z. nitidum</i> ¹ , <i>Z. schinifolium</i> ⁸

1-YANG et al., 2009b; 2-MOCCELINI et al., 2009; 3-HUANG et al., 2008; 4-CHEN et al., 2008; 5-CHENG et al., 2007; 6-AHMAD et al., 2003; 7-CHEN et al., 1997; 8-CHANG et al., 1997; 9-CHEN et al., 1996; 10-CHEN et al., 1994; 11-STERMITZ et al., 1980; 12-MESTER, 1983

Legenda: Pre^a – CH₂CH=CMe₂; Pre^b – CH₂CH(OH)C(OH)Me₂; Pre^c – CH₂CH(OH)CHMe₂

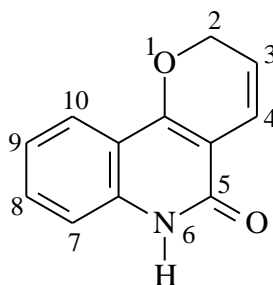
Tabela 3. Alcalóides do tipo Diidrofuroquinolino

Substância	Substituinte	Ocorrência
Dictamina	I: 4-OMe	<i>Z. ailanthoides</i> ³⁷ , <i>Z. alatum</i> ³⁷ , <i>Z. arnottianum</i> ³⁷ , <i>Z. avicennae</i> ⁶ , <i>Z. belizense</i> ³⁷ , <i>Z. budrunga</i> ¹⁷ , <i>Z. cuspidatum</i> ³⁷ , <i>Z. decaryi</i> ³⁷ , <i>Z. ekmanii</i> ¹⁴ , <i>Z. inerme</i> ³⁷ , <i>Z. integrifolium</i> ⁸ , <i>Z. nitidum</i> ^{3,9} , <i>Z. regnellianum</i> ²³ , <i>Z. scandens</i> ⁴ , <i>Z. schinifolium</i> ²⁵ , <i>Z. simulans</i> ³⁷ , <i>Z. wutaiens</i> ⁵
Esquimianina	I: 4,7,8-triOMe	<i>Z. ailanthoides</i> ³⁷ , <i>Z. alatum</i> ³⁷ , <i>Z. arborescens</i> ³² ,

		<i>Z. arnottianum</i> ³⁷ , <i>Z. avicennae</i> ⁶ , <i>Z. belizense</i> ³⁷ , <i>Z. bouetense</i> ³⁷ , <i>Z. budrunga</i> ¹⁵ , <i>Z. bungeanum</i> ³⁷ , <i>Z. caribaeum</i> ³⁶ , <i>Z. coco</i> ³¹ , <i>Z. culantrillo</i> ^{20, 35} , <i>Z. cuspidatum</i> ³⁷ , <i>Z. decaryi</i> ³⁷ , <i>Z. dimoncillo</i> ³⁶ , <i>Z. dinklagei</i> ³⁷ , <i>Z. ekmanii</i> ¹⁴ , <i>Z. fagara</i> ^{36, 37} , <i>Z. gillettii</i> ²⁸ , <i>Z. heitzii</i> ¹² , <i>Z. integrifoliolum</i> ^{8, 13} , <i>Z. leprieurii</i> ³⁷ , <i>Z. limoncillo</i> ³⁷ , <i>Z. nitidum</i> ^{1, 3, 37} , <i>Z. ovalifolium</i> ³⁷ , <i>Z. pluviatile</i> ³⁷ , <i>Z. rhetsa</i> ³⁷ , <i>Z. rhoifolium</i> ²¹ , <i>Z. rugosum</i> ¹⁹ , <i>Z. scandens</i> ⁴ , <i>Z. schinifolium</i> ³⁷ , <i>Z. simulans</i> ^{17, 22, 24, 26, 27, 37} , <i>Z. sp</i> ³⁷ , <i>Z. syncarpum</i> ¹⁶ , <i>Z. tessmannii</i> ³⁰ , <i>Z. tsihanimposa</i> ³⁷ , <i>Z. williamsii</i> ³⁴ , <i>Z. wutaiense</i> ⁵ , <i>Z. zanthoxyloides</i> ²⁹
Haplopina	I: 4,8-diOMe, 7-OH	<i>Z. ailanthoides</i> ¹¹ , <i>Z. arnottianum</i> ³⁷ , <i>Z. cuspidatum</i> ³⁷ , <i>Z. integrifoliolum</i> ⁷ , <i>Z. microcarpum</i> ³³ , <i>Z. scandens</i> ⁴ , <i>Z. simulans</i> ¹⁷
Isodictamina	II: 9-Me	<i>Z. avicennae</i> ⁶
Kokusaginina	I: 4,6,7-triOMe	<i>Z. pluviatile</i> ³⁷
N-Metilplatidesmina	I: 1-Me, 2-C(OH)Me ₂ , 2,3-DH, 4-OMe	<i>Z. usambarensis</i> ³⁸
Platidesmina	I: 2- C(OH)Me ₂ , 2,3-DH, 4-OMe	<i>Z. avicennae</i> ³⁷ , <i>Z. scandens</i> ⁴ , <i>Z. simulans</i> ¹⁷
Robustina	I: 4-OMe, 8-OH	<i>Z. alatum</i> ³⁷ , <i>Z. arnottianum</i> ³⁷ , <i>Z. avicennae</i> ⁶ , <i>Z. cuspidatum</i> ³⁷ , <i>Z. integrifoliolum</i> ⁸ , <i>Z. simulans</i> ^{17, 22, 24, 26} , <i>Z. wutaiense</i> ⁵
γ-Fagarina	I: 4,8-diOMe	<i>Z. ailanthoides</i> ^{2, 11} , <i>Z. alatum</i> ³⁷ , <i>Z. avicennae</i> ⁶ , <i>Z. budrunga</i> ¹⁵ , <i>Z. cuspidatum</i> ³⁷ , <i>Z. dimorphophyllum</i> ¹⁸ , <i>Z. integrifoliolum</i> ^{7, 8, 13} , <i>Z. nitidum</i> ^{1, 3} , <i>Z. scandens</i> ⁴ , <i>Z. simulans</i> ^{17, 37} , <i>Z. simulans</i> ^{22, 24, 26} , <i>Z. tessmannii</i> ³⁰ , <i>Z. tsihanimposa</i> ³⁷ , <i>Z. wutaiense</i> ⁵
-----	I: 4,5-diOMe	<i>Z. nitidum</i> ³ , <i>Z. ovalifolium</i> ¹⁰

1-YANG et al., 2009b; 2-CHEN et al., 2009; 3-YANG et al., 2008a; 4-CHENG et al., 2008; 5-HUANG et al., 2008; 6-CHEN et al., 2008; 7-CHEN et al., 2007; 8-CHENG et al., 2007; 9-HU et al., 2007; 10-HALSTEAD et al., 2006; 11-CHENG et al., 2005; 12- BONGUI et al., 2005; 13-CHEN et al., 2005; 14-FACUNDO et al., 2005; 15-RAHMAN et al., 2005; 16-ROSS et al., 2004; 17-YANG et al., 2002; 18-MAI et al., 2001; 19-DIEHL et al., 2000; 20-CUCA et al., 1998; 21-MOURA et al., 1997; 22-CHEN et al., 1997; 23-ARRUDA et al., 1996; 24-CHEN et al., 1996; 25-CHEN et al., 1995; 26-CHEN et al., 1994; 27-WU et al., 1993; 28-ADESINA et al., 1988; 29- ADESINA, 1986; 30-AYAFOR et al., 1984; 31-MUNOZ et al., 1982; 32-GRINA, 1982; 33-BOULWARE et al., 1981; 34-STERMITZ et al., 1980; 35-SWINEHART et al., 1980; 36-DREYER et al., 1980; 37-MESTER, 1983; 38-KATO et al., 1996

Legenda: DH – diidro

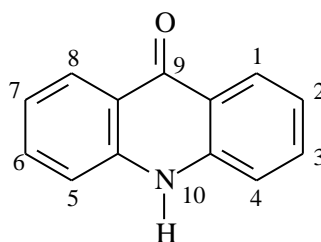
Tabela 4. Alcalóides do tipo Piranoquinolino

Substância	Substituinte	Ocorrência
8-Metoxi- <i>N</i> -metilflindersina	2,2,6-triMe, 8-OMe	<i>Z. rhesta</i> ⁷ , <i>Z. simulans</i> ¹¹
Benzosimulina	2,2-diMe, 3,4-CH ₂ CH ₂ C(Me)CH ₂	<i>Z. simulans</i> ^{6, 8, 9, 10, 11}
Flindersina	2,2-diMe	<i>Z. coco</i> ¹² , <i>Z. integrifoliolum</i> ⁴ , <i>Z. nitidum</i> ¹ , <i>Z. simulans</i> ⁶
Huajiaosimulina	2-Pre ^b , 2,6-diMe	<i>Z. simulans</i> ^{6, 8, 9, 10, 11}
<i>N</i> -Metilflindersina	2,2,6-triMe	<i>Z. budrunga</i> ⁵ , <i>Z. integrifoliolum</i> ^{3, 4} , <i>Z. wutaiense</i> ²
Peroxisimulenolina	2-Pre ^e , 2,6-diMe	<i>Z. simulans</i> ^{8, 9, 10}
Simulansina	2-Pre ^d , 2,6-diMe	<i>Z. simulans</i> ⁹
Simulenolina	2-Pre ^f , 2,6-diMe	<i>Z. simulans</i> ^{8, 9, 10}
Zanthobungeoanina	2,2,6-triMe, 7-OMe	<i>Z. budrunga</i> ⁵ , <i>Z. bungeanum</i> ¹³ , <i>Z. simulans</i> ^{6, 8, 9, 10, 13}
Zanthodiolina	2,2-diOMe, 3,4-diOH, 3,4-DH, 6-Me, 7-OMe	<i>Z. simulans</i> ^{6, 8, 9, 10}
Zanthofilina	2,2-diMe, 6-CH ₂ OAc, 7-OMe	<i>Z. monophyllum</i> ¹³
Zanthosimulina	2-Pre ^c , 2,6-diMe	<i>Z. simulans</i> ^{6, 8, 9, 10, 11}
-----	2,2,6-triMe, 7-OMe, 3,4-diOH, 3,4-DH	<i>Z. simulans</i> ¹³
-----	2,2-diMe, 6-CH ₂ OAc, 7-OH	<i>Z. monophyllum</i> ¹³
-----	2,2-diMe, 2-CH ₂ -Pre ^a	<i>Z. simulans</i> ¹³

1-YANG et al., 2009b; 2-HUANG et al., 2008; 3-CHEN et al., 2007; 4-CHENG et al., 2007; 5- RAHMAN et al., 2005; 6-YANG et al., 2002; 7-AHSAN et al., 2000; 8-CHEN et al., 1997; 9-CHEN et al., 1996; 10-CHEN et al., 1994; 11-WU et al., 1993; 12- MUNOZ et al., 1982; 13-MESTER, 1983

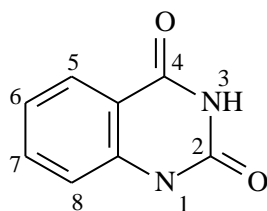
Legenda: DH - diidro; Pre^a - CH₂CH—CMe₂; Pre^b - CH₂CH₂COCHMe₂; Pre^c - CH₂CH₂CH=CMe; Pre^d - CH₂CH₂CH(OH)CHMe₂;

Pre^e - CH₂CH=CHC(Me₂)COOH; Pre^f - CH₂CH=CHC(Me₂)OH

Tabela 5. Alcalóides do tipo Acridona

Substância	Substituinte	Ocorrência
Arborinina	1-OH, 2,3-diOMe, 10-Me	<i>Z. leprieurii</i> ² , <i>Z. simulans</i> ¹
-----	1-OH, 3-OMe, 10-Me	<i>Z. leprieurii</i> ²

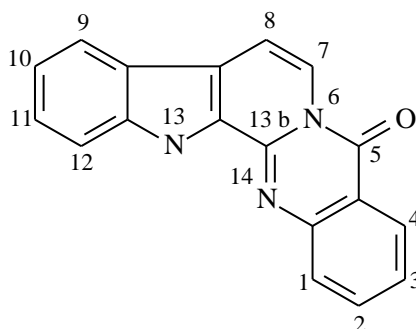
1-CHEN et al., 1994; 2-MESTER, 1983

Tabela 6. Alcalóides do tipo Quinazolino

Substância	Substituinte	Ocorrência
-----	1-Me, 3-CH ₂ CH ₂ Ph	<i>Z. arborescens</i> ¹
-----	1-Me, 3,4'-OMe-C ₆ H ₄ -CH ₂ CH ₂	<i>Z. arborescens</i> ¹

1- MESTER, 1983

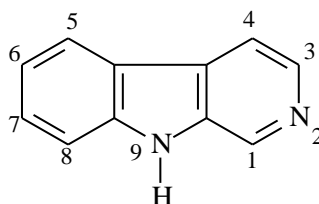
Legenda: Ph - fenila

Tabela 7. Alcalóides do tipo Indolopiridoquinazolino

Substância	Substituinte	Ocorrência
1-Hidroxirutaecarpina	1-OH, 7,8-DH	<i>Z. integrifolium</i> ^{2,4}
1-Metoxirutaecarpina	1-OMe, 7,8-DH	<i>Z. integrifolium</i> ^{2,4}
Diidrorutaecarpina	7,8, 13b, 14-TH	<i>Z. flavum</i> ⁶
Evodiamina	7,8, 13b, 14-TH, 14-Me	<i>Z. budrunga</i> ³ , <i>Z. rhetsa</i> ⁶
Rutaecarpina	7,8-DH	<i>Z. budrunga</i> ³ , <i>Z. integrifolium</i> ^{2,4} , <i>Z. limonella</i> ⁵ , <i>Z. pluviatile</i> ⁶ , <i>Z. rhetsa</i> ⁶ , <i>Z. wutaiense</i> ¹
-----	7,8, 13b, 14-TH, 13b-OH, 14-Me	<i>Z. rhetsa</i> ⁶

1-HUANG et al., 2008; 2-CHEN et al., 2005; 3-RAHMAN et al., 2005; 4-SHEEN et al., 1996; 5-SOMANABANDHU et al., 1992; 6-MESTER, 1983

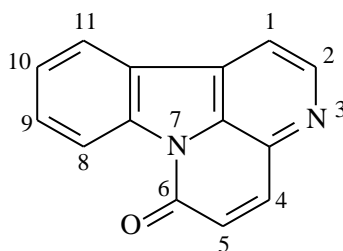
Legenda: DH- diidro; TH- tetraidro

Tabela 8. Alcalóides do tipo β -carbolino

Substância	Substituinte	Ocorrência
Retisinina	1=O, 2-(2'-NHMe-C ₆ H ₄), 1,2,3,4-TH	<i>Z. rhetsa</i> ¹

1-MESTER, 1983

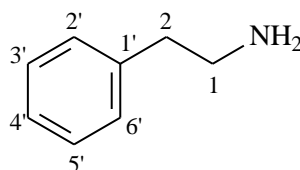
Legenda: TH- tetraidro

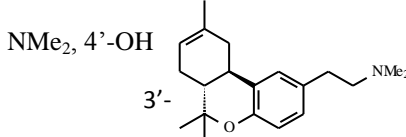
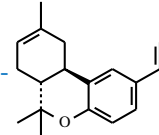
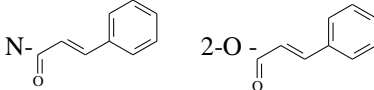
Tabela 9. Alcalóides do tipo 6-Cantinona

Substância	Substituente	Ocorrência
5-Metoxi-6-cantinona	5-OMe	<i>Z. chiloperone</i> ² , <i>Z. chiloperone</i> var. <i>angustifolium</i> ^{7,8} , <i>Z. caribaeum</i> ^{13,14} , <i>Z. elephantiasis</i> ¹⁴ , <i>Z. rugosum</i> ¹¹
6-Cantinona		<i>Z. aff oreophilum</i> ¹⁴ , <i>Z. belizense</i> ¹⁴ , <i>Z. budrunga</i> ⁶ , <i>Z. chiloperone</i> ² , <i>Z. chiloperone</i> var. <i>angustifolium</i> ^{7,8} , <i>Z. dimorphophyllum</i> ¹⁰ , <i>Z. dipetalum</i> ¹⁴ , <i>Z. dominianum</i> ¹⁴ , <i>Z. elephantiasis</i> ¹⁴ , <i>Z. flavum</i> ¹⁴ , <i>Z. integrifoliolum</i> ^{1,5} , <i>Z. ovalifolium</i> ^{3,14} , <i>Z. rugosum</i> ¹¹ , <i>Z. sp</i> ^{12,14} , <i>Z. suberosum</i> ¹⁴ , <i>Z. usambarensense</i> ⁹
Diidro-6-cantinona	4,5-DH	<i>Z. dimorphophyllum</i> ¹⁰
<i>N</i> -Oxi-6-cantinona	3→O	<i>Z. chiloperone</i> ² , <i>Z. chiloperone</i> var. <i>angustifolium</i> ⁴

1-CHENG et al., 2007; 2-FERREIRA et al., 2007; 3-HALSTEAD et al., 2006; 4-SORIANO-AGATÓN et al., 2005; 5-CHEN et al., 2005; 6-RAHMAN et al., 2005; 7-THOUVENEL et al., 2003; 8-FERREIRA et al., 2002; 9-HE et al., 2002; 10-MAI et al., 2001; 11-DIEHL et al., 2000; 12-VAQUETTE et al., 1979; 13-DELLACAS et al., 1967; 14-MESTER, 1983

Legenda: DH- diidro

Tabela 10. Alcalóides do tipo Feniletilamina

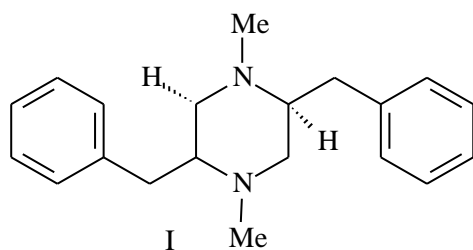
Substância	Substituinte	Ocorrência
Aegelina	NCOCH=CHPh, 2-OH, 4'-OMe	<i>Z. coriaceum</i> ^{8,10} , <i>Z. ocumarense</i> ¹⁰
Alfileramina	 NMe ₂ , 4'-OH	<i>Z. chiriquinum</i> ⁴ , <i>Z. coriaceum</i> ^{8,10} , <i>Z. integrifoliolum</i> ³ , <i>Z. punctatum</i> ⁹
Candicina	NMe ₃ , 4'-OH	<i>Z. americanum</i> ¹⁰ , <i>Z. avicennae</i> ¹⁰ , <i>Z. bouetense</i> ¹⁰ , <i>Z. clava-herculis</i> ¹⁰ , <i>Z. culantrillo</i> ^{8,10} , <i>Z. elephantiasis</i> ¹⁰ , <i>Z. lemairei</i> ¹⁰ , <i>Z. leprieurii</i> ¹⁰ , <i>Z. martinicense</i> ¹⁰ , <i>Z. rubescens</i> ¹⁰ , <i>Z. simulans</i> ¹⁰
Herclavina	NMe, NCOCH=CHPh, 4'-OMe	<i>Z. clava-herculis</i> ¹⁰
Hordenina	NMe ₂ , 4'-OH	<i>Z. arborescens</i> ⁵ , <i>Z. coriaceum</i> ¹⁰ , <i>Z. culantrillo</i> ⁸ <i>Z. microcarpum</i> ⁶ , <i>Z. procerum</i> ⁶
Integramina	 NMe ₂ , 4'-OH, 3'-	<i>Z. integrifoliolum</i> ³
Sincarpamida	 3',4'-diOMe	<i>Z. syncarpum</i> ²
(-)-Sinefrina	NMe, 2,4'-diOH	<i>Z. culantrillo</i> ^{8,10} , <i>Z. fagara</i> ⁷
Tembamida	NCOPh, 2-OH, 4'-OMe	<i>Z. conspersipunctatum</i> ¹⁰ , <i>Z. ekmanii</i> ¹ , <i>Z. inerme</i> ¹⁰ , <i>Z. ocumarense</i> ¹⁰ , <i>Z. tingoassuiba</i> ¹⁰
----	NMe, 4'-OH	<i>Z. microcarpum</i> ¹⁰
----	NCOPh, 4'-OMe	<i>Z. inerme</i> ¹⁰
----	NOPh, 2,4'-diOMe	<i>Z. conspersipunctatum</i> ¹⁰
----	NCOCH=CH-(3'',4''-MD-C ₆ H ₃), NMe, 4'-OH	<i>Z. armantum</i> ¹⁰
----	NCOCH=CH(3'',4''-MD-C ₆ H ₃), NMe, 4'-OMe	<i>Z. armantum</i> ¹⁰ , <i>Z. simulans</i> ¹⁰

-----	NCOCH=CH-(3'',4''-diOMe-C ₆ H ₃), NMe, 4'-OMe	<i>Z. armantum</i> ¹⁰
-----	NCOCH=CH-(3'',4''-MD-C ₆ H ₃), NMe, 3',4'-diOMe	<i>Z. armantum</i> ¹⁰
-----	NCOCH=CH-(3'',4''-MD-C ₆ H ₃), NMe, 4'-OPre ^a	<i>Z. armantum</i> ⁹²

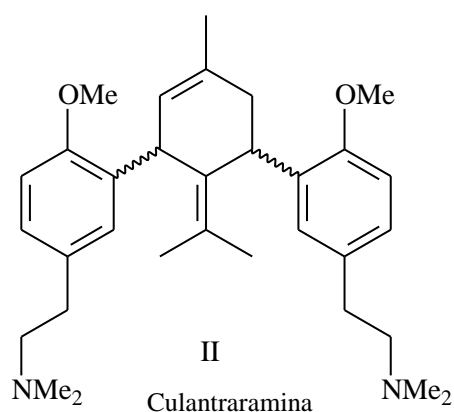
1-FACUNDO et al., 2005; 2-ROSS et al., 2004; 3-LIU et al., 2000; 4-MARCOS et al., 1990; 5-GRINA et al., 1982; 6- BOULWARE et al., 1981; 7-STERMITZ et al., 1980; 8-SWINEHART et al., 1980; 9-CAOLO et al., 1979; 10-MESTER, 1983

Legenda: MD - OCH₂O; Ph - fenila; Pre^a - CH₂CH=CMe₂

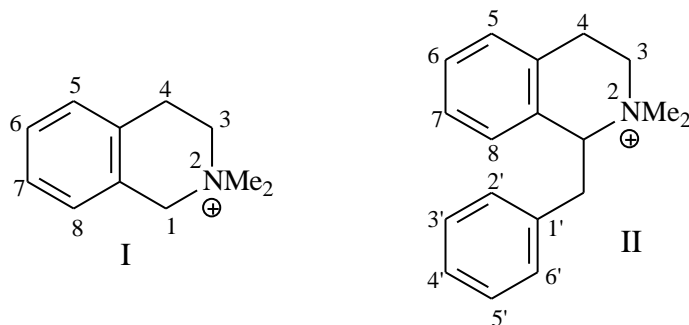
Alcalóides diméricos derivados da fenilalanina foram isolados de *Z. arborescens* - I (MESTER, 1983), *Z. chiriquinum* - II (MARCOS et al., 1990) e *Z. culantrillo* - II (MESTER, 1983; SWINEHART et al., 1980).



2,5-Dibenzil-1,4-dimetilpiperazina

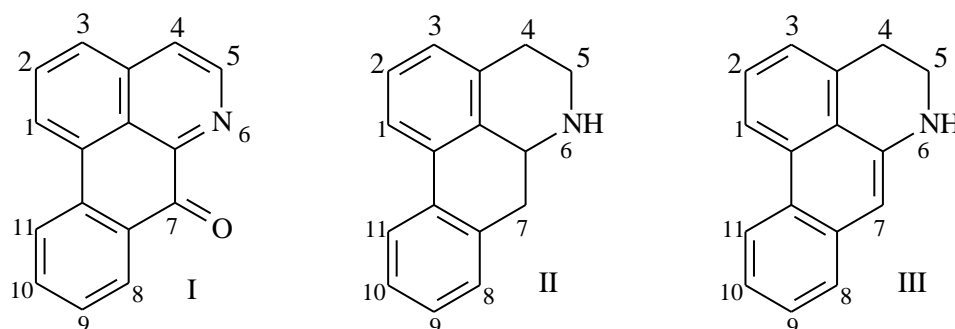


Culantramina

Tabela 11. Alcalóides do tipo Isoquinolino

Substância	Substituinte	Ocorrência
Isotembetarina	II: 4',7-diOMe, 5',8-diOH	<i>Z. nitidum</i> ¹
Oblongina	II: 4',8-diOH, 8-OMe	<i>Z. usambarense</i> ²
		<i>Z. americanum</i> ⁵ , <i>Z. arborescens</i> ³ , <i>Z. avicennae</i> ⁵ , <i>Z. bouetense</i> ⁵ , <i>Z. chalybeum</i> ² , <i>Z. clava-herculis</i> ⁵ , <i>Z. culantrillo</i> ⁴ , <i>Z. dipetalum</i> ⁵ , <i>Z. elephantiasis</i> ⁵ ,
Tembetarina	II: 3',6-diOMe, 4',7-diOH	<i>Z. flavum</i> ⁵ , <i>Z. lemairei</i> ⁵ , <i>Z. leprieurii</i> ⁵ , <i>Z. martinicense</i> ⁵ , <i>Z. myriacanthum</i> ⁵ , <i>Z. nitidum</i> ¹ , <i>Z. rubescens</i> ⁵ , <i>Z. tsihanimposa</i> ⁵ , <i>Z. usambarense</i> ²
Zanoxilina	II: 4',6,7-triOMe	<i>Z. oxyphyllum</i> ⁵
-----	I: 6,7-diOMe	<i>Z. arnottianum</i> ⁵

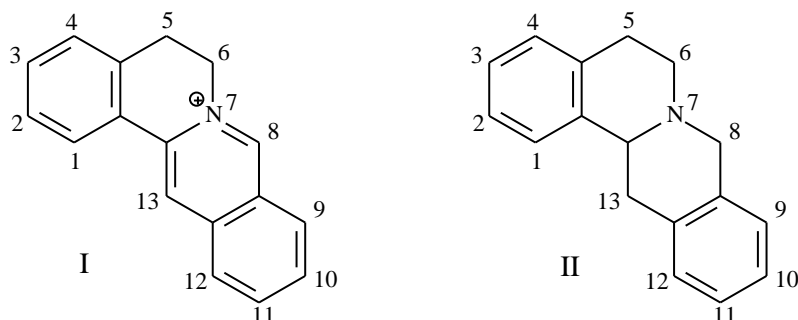
1-MORIYASU et al., 1997; 2-KATO et al., 1996; 3-GRINA et al., 1982; 4-SWINEHART et al., 1980; 5-MESTER, 1983

Tabela 12. Alcalóides do tipo Aporfina

Substância	Substituinte	Ocorrência
Coridina	II: 1-OH, 2,10,11-triOMe, 6-Me	<i>Z. oxyphyllum</i> ¹⁵
Laurifolina	II: 1,9-diOH, 2,10-diOMe, 6,6-diMe	<i>Z. ailanthoides</i> ¹⁵ , <i>Z. americanum</i> ¹⁵ , <i>Z. clava-herculis</i> ¹⁵ , <i>Z. elephantiasis</i> ¹⁵ , <i>Z. fagara</i> ¹⁵ , <i>Z. ocumarense</i> ¹⁵ , <i>Z. williamsii</i> ¹²
Liriodenina	I: 1,2-MD	<i>Z. caudatum</i> ⁵ , <i>Z. cuspidatum</i> ¹⁵ , <i>Z. nitidum</i> ^{1,3,8} , <i>Z. simulans</i> ^{9,10} , <i>Z. tetraspermum</i> ⁵
Magnoflorina	II: 1,11-diOH, 2,10-diOMe, 6,6-diMe	<i>Z. alatum</i> ¹⁵ , <i>Z. americanum</i> ¹⁵ , <i>Z. avicennae</i> ¹⁵ , <i>Z. bouetense</i> ¹⁵ , <i>Z. clava-herculis</i> ¹⁵ , <i>Z. culantrillo</i> ^{13,15} , <i>Z. elephantiasis</i> ¹⁵ , <i>Z. fagara</i> ¹⁵ , <i>Z. lemairei</i> ¹⁵ , <i>Z. leprieurii</i> ¹⁵ , <i>Z. microcarpum</i> ¹¹ , <i>Z. monophyllum</i> ^{12,15} , <i>Z. myriacanthum</i> ¹⁵ , <i>Z. nitidum</i> ⁶ , <i>Z. punctatum</i> ¹⁵ , <i>Z. rubescens</i> ¹⁵ , <i>Z. scandens</i> ⁴ , <i>Z. simulans</i> ¹⁵ , <i>Z. usambarense</i> ⁷ , <i>Z. williamsii</i> ¹²
Menisperina	II-3'-OH, 4',6,7-triOMe, 6,6-Me	<i>Z. nitidum</i> ⁶
N-Acetildiidroanonaina	II- 1,2-MD, 6-COCH ₃	<i>Z. nitidum</i> ¹
N-acetylanonaine	III- 1,2-MD, 6-COCH ₃	<i>Z. nitidum</i> ¹
N-Metilisocoridina	II: 1,2, 10-triOMe, 6-Me, 11-OH	<i>Z. caribaeum</i> ¹⁴ , <i>Z. coriaceum</i> ¹³ , <i>Z. culantrillo</i> ¹³
Xantoplanina	II-1,2,10-triOMe, 6,6-diMe, 9-OH	<i>Z. alatum</i> ¹⁵
Zanthodione	III- 1,2-MD, 3-OH, 4,5-di(=O)	<i>Z. simulans</i> ¹⁰ , <i>Z. scandens</i> ²
Zanthoxifilina	II: 1,2,11-triOMe, 6,6-diMe	<i>Z. oxyphyllum</i> ¹⁵
-----	II: 1,2-MD, 6-Ac	<i>Z. bungeanum</i> ¹⁵ , <i>Z. simulans</i> ¹⁵
-----	II-1,2,10-triOMe, 6,6-diMe, 11-OH	<i>Z. brachyacanthum</i> ¹⁵ , <i>Z. caribaeum</i> ¹⁵ , <i>Z. coriaceum</i> ¹⁵ , <i>Z. culantrillo</i> ¹⁵ , <i>Z. lemairei</i> ¹⁵ , <i>Z. leprieurii</i> ¹⁵ , <i>Z. punctatum</i> ¹⁵ , <i>Z. rubescens</i> ¹⁵

1-YANG et al., 2009b; 2-CHENG et al., 2008; 3-HU et al., 2007; 4-NGUYEN et al., 2002; 5-NISSANKA et al., 2001; 6- MORIYASU et al., 1997; 7-KATO et al., 1996; 8-DEYUN et al., 1996; 9-CHEN et al., 1994; 10-WU et al., 1993; 11-BOULWARE et al., 1981; 12-STERMITZ et al., 1980; 13-SWINEHART et al., 1980; 14-DELLACAS et al., 1967; 15-MESTER, 1983

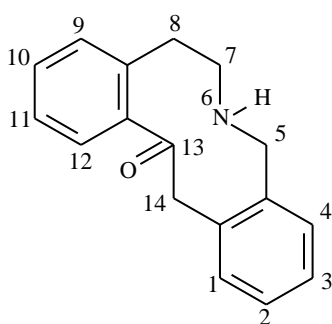
Legenda: MD – OCH₂O

Tabela 13. Alcalóides do tipo Protoberberina

Substância	Substituinte	Ocorrência
Berberina	I: 2,3-MD, 9,10-diOMe	<i>Z. caribaeum</i> ³ , <i>Z. clava-herculis</i> ⁴ , <i>Z. monophyllum</i> ²
Berberrubina	I: 2,3-MD, 9-OH, 10-OMe	<i>Z. nitidum</i> ¹
Coptisina	I: 2,3;9,10-diMD	<i>Z. nitidum</i> ¹
(-)- <i>N</i> -Metil- α -canadina	II: 2,3-MD, 9,10-diOMe, 7-Me	<i>Z. coriaceum</i> ⁴ , <i>Z. martinicense</i> ⁴ , <i>Z. ocumarensense</i> ⁴ , <i>Z. pluviatile</i> ⁴ , <i>Z. veneficum</i> ⁴

1-HU et al., 2007; 2-STERMITZ et al., 1980; 3-DELLACAS et al., 1967; 4-MESTER, 1983

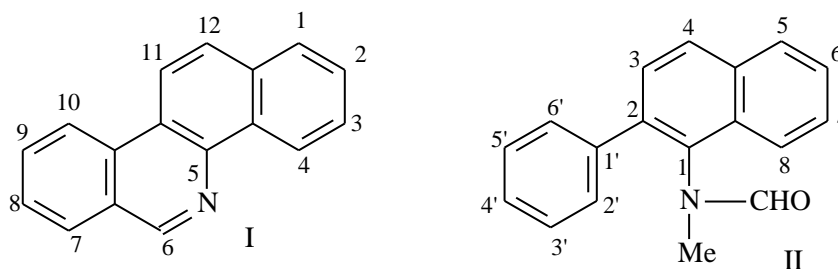
Legenda: MD – OCH₂O

Tabela 14. Alcalóides do tipo Protopina

Substância	Substituinte	Ocorrência
Fagarina II	2,3-diOMe, 10,11-MD, 6-Me	<i>Z. aff. oreophilum</i> ² , <i>Z. sp</i> ²
Protopina	3,4;10,11-diMD, 6-Me	<i>Z. pluviatile</i> ²
α -Allocryptopine	3,4-diOMe, 10,11-MD, 6-Me	<i>Z. brachyacanthum</i> ² , <i>Z. conspersipunctatum</i> ² , <i>Z. integrifoliolum</i> ¹ , <i>Z. nitidum</i> ² , <i>Z. aff. oreophlumi</i> ² , <i>Z. sp</i> ² , <i>Z. veneficum</i> ²
-----	2,3;10,11-diMD, 6-Me	<i>Z. conspersipunctatum</i> ²

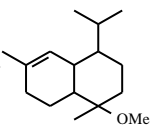
1-LIU et al., 2000; 2-MESTER, 1983

Legenda: MD – OCH₂O

Tabela 15. Alcalóides do tipo Benzo[c]fenantridina

Substância	Substituinte	Ocorrência
6-Acetonildiidrocheleritrina	I: 2,3-MD, 5-Me, 5,6-DH, 6-CH ₂ COCH ₃ , 7,8-diOMe	<i>Z. integrifolium</i> ²⁴ , <i>Z. nitidum</i> ⁵ , <i>Z. rhoifolium</i> ² , <i>Z. riedelianum</i> ⁷ , <i>Z. rigidum</i> ⁶
Acetonildiidroavicina	I: 2,3:8,9-diMD, 5-Me, 5,6-DH, 6-CH ₂ COCH ₃	<i>Z. rhoifolium</i> ^{2,28} , <i>Z. tetraspermum</i> ³²
Acetonildiidronitidina	I: 2,3-MD, 5-Me, 5,6-DH, 6-CH ₂ COCH ₃ , 8,9-diOMe	<i>Z. tetraspermum</i> ³²
Angolina	I: 2,3-MD, 5-Me, 5,6-DH, 6,7,8-triOMe	<i>Z. bungeanum</i> ⁵⁷ , <i>Z. nitidum</i> ⁵⁷ , <i>Z. thomense</i> ⁵¹
Arnotianamida	II: 6,7-MD, 2'-OH, 3',4'-diOMe	<i>Z. anorttianum</i> ⁵⁷ , <i>Z. bungeanum</i> ⁵⁷ , <i>Z. cuspidatum</i> ⁵⁷ , <i>Z. gillettii</i> ⁴⁸ , <i>Z. integrifolium</i> ²⁴ , <i>Z. nitidum</i> ^{5,17,42} , <i>Z. rubescens</i> ⁴⁷ , <i>Z. scandens</i> ^{10a} , <i>Z. simulans</i> ^{37,41} <i>Z. tingoassuiba</i> ^{1,9}
Avicina	I: 2,3:8,9-diMD, 5-Me	<i>Z. avicennae</i> ⁵⁷ , <i>Z. rhoifolium</i> ²⁰
Boconolina	I: 2,3-MD, 5-Me, 5,6-DH, 6-CH ₂ OH, 7,8-diOMe	<i>Z. davyi</i> ¹¹ , <i>Z. rhoifolium</i> ² , <i>Z. simulans</i> ^{27,45}
Cheleritrina	I: 2,3-MD, 5-Me, 7,8-diOMe	<i>Z. americanum</i> ⁵⁷ , <i>Z. arnottianum</i> ⁵⁷ , <i>Z. avicennae</i> ⁵⁷ , <i>Z. bouetense</i> ⁵⁷ , <i>Z. brachyacanthum</i> ⁵⁷ , <i>Z. chalybeum</i> ⁴⁰ , <i>Z. clava-herculis</i> ⁵⁷ , <i>Z. conspersipunctatum</i> ⁵⁷ , <i>Z. coriaceum</i> ⁵⁵ , <i>Z. davyi</i> ¹⁹ , <i>Z. dimorphophyllum</i> ³¹ , <i>Z. dipetalum</i> ⁵⁷ , <i>Z. elephantiasis</i> ⁵⁷ , <i>Z. flavum</i> ⁵⁷ , <i>Z. gillettii</i> ⁴⁸ , <i>Z. lemairei</i> ⁵⁷ , <i>Z. leprieurii</i> ⁵⁷ , <i>Z. martinicense</i> ⁵⁷ <i>Z. monophyllum</i> ⁵⁴ , <i>Z. nitidum</i> ^{17,39} , <i>Z. ocumarense</i> ⁵⁷ , <i>Z. pluviatile</i> ⁵⁷ , <i>Z. rhetsa</i> ⁵⁷ , <i>Z. rhoifolium</i> ² , <i>Z. rigidifolium</i> ⁴⁹ , <i>Z. rubescens</i> ⁵⁷ , <i>Z. rugosum</i> ³⁴ , <i>Z. simulans</i> ^{45,57} , <i>Z. tessmannii</i> ⁵² , <i>Z. tsihanimposa</i> ⁵⁷ , <i>Z. usambarense</i> ⁴⁰ , <i>Z. veneficum</i> ⁵⁷ , <i>Z. williamsii</i> ⁵⁴

Decarina	I: 2,3-MD, 5-Me, 7-OMe, 8-OH	<i>Z. ailanthoides</i> ^{4, 8, 22} , <i>Z. arnottianum</i> ⁵⁷ , <i>Z. buesgenii</i> ²¹ , <i>Z. caudatum</i> ³² , <i>Z. cuspidatum</i> ⁵⁷ <i>Z. decaryi</i> ⁵⁷ , <i>Z. integrifoliolum</i> ^{15, 24} , <i>Z. madagascariense</i> ²³ , <i>Z. microcarpum</i> ⁵³ , <i>Z. nitidum</i> ^{5, 17, 42} , <i>Z. scandens</i> ^{10a} , <i>Z. simulans</i> ^{37, 41, 44, 45} , <i>Z. syncarpum</i> ²⁵ , <i>Z. thomense</i> ⁵¹ , <i>Z. viride</i> ⁵⁷
Diidroavicina	I: 2,3:8,9-diMD, 5-Me, 5,6-DH	<i>Z. avicennae</i> ⁵⁷ , <i>Z. rhoifolium</i> ^{2, 20}
Diidrocheleritrina	I: 2,3-MD, 5-Me, 5,6- DH, 7,8-diOMe	<i>Z. coriaceum</i> ⁵⁵ , <i>Z. davyi</i> ¹⁹ , <i>Z. elephantiasis</i> ⁵⁷ , <i>Z. gillettii</i> ⁴⁸ , <i>Z. lemairei</i> ⁵⁷ , <i>Z. leprieurii</i> ⁵⁷ , <i>Z. madagascariense</i> ²³ , <i>Z. nitidum</i> ^{5, 17, 18, 42} , <i>Z. rhoifolium</i> ² , <i>Z. rubescens</i> ⁵⁷ , <i>Z. simulans</i> ⁵⁷ , <i>Z. stelligerum</i> ³ , <i>Z. tessmannii</i> ⁵² , <i>Z. tingoassuiba</i> ¹ <i>Z. tshanimposa</i> ⁵⁷ , <i>Z. zanthoxyloides</i> ⁵⁰
Diidrometoxinitidina	I: 2,3-MD, 5-Me, 5,6-DH, 6,8,9 triOMe	<i>Z. nitidum</i> ¹⁰
Diidronitidina	I: 2,3-MD, 5-Me, 5,6-DH, 8,9-diOMe	<i>Z. myriacanthum</i> ⁵⁷ , <i>Z. nitidum</i> ⁵⁷ , <i>Z. rhoifolium</i> ^{20, 36} , <i>Z. tessmannii</i> ⁵²
Fagaridina	I: 2,3-MD, 5-Me, 5,6-DH, 6,8-OMe, 7-OH	<i>Z. rhoifolium</i> ²⁰ , <i>Z. rigidifolium</i> ⁴⁹ , <i>Z. zanthoxyloides</i> ⁵⁰
Hidroxiididrocheleritrina	I: 2,3-MD, 5-Me, 5,6-DH, 6-OH, 7,8-diOMe	<i>Z. davyi</i> ¹⁹ , <i>Z. nitidum</i> ^{17, 18}
Integramida	II: 4',5': 6',7'-diMD, 2'-OH	<i>Z. integrifoliolum</i> ⁵⁷
Integriamida	II: 6,7:4',5'-MD, 2'-OH	<i>Z. nitidum</i> ¹⁷
Isoarnotianamida	II: 6,7-MD, 2'-OH, 4',5'-diOMe	<i>Z. cuspidatum</i> ⁵⁷ , <i>Z. nitidum</i> ¹⁷
Isodecarina	I: 2,3-MD, 7-OH, 8-OMe	<i>Z. aff. oreophilum</i> ⁵⁷ , <i>Z. integrifoliolum</i> ²⁴ , <i>Z. sp</i> ⁵⁷
Ivamida	II: 6,7-MD, 2',4'-diOH, 3'-OMe	<i>Z. anorttianum</i> ⁵⁷
Metoxidiidrocheleritrina	I: 2,3-MD, 5-Me, 5,6-DH, 6,7,8-triOMe	<i>Z. nitidum</i> ^{17, 18}
Metoxiisodecarina	I: 2,3-MD, 6,8-diOMe, 7-OH	<i>Z. nitidum</i> ¹³
Nitidina	I: 2,3-MD, 5-Me, 8,9-diOMe	<i>Z. aff. oreophilum</i> ⁵⁷ , <i>Z. ailanthoides</i> ⁵⁷ , <i>Z. americanum</i> ⁵⁷ , <i>Z. avicennae</i> ⁵⁷ , <i>Z. bouetense</i> ⁵⁷ <i>Z. chalybeum</i> ⁴⁰ , <i>Z. clava-herculis</i> ⁵⁷ , <i>Z. cuspidatum</i> ⁵⁷ , <i>Z. dinklagei</i> ⁵⁷ , <i>Z. dipetalum</i> ⁵⁷ , <i>Z. flavum</i> ⁵⁷ , <i>Z. gillettii</i> ⁴⁸ , <i>Z. hamiltonianum</i> ⁵⁷ , <i>Z. inerme</i> ⁵⁷ , <i>Z. lemairei</i> ⁵⁷ , <i>Z. leprieurii</i> ⁵⁷ , <i>Z. myriacanthum</i> ⁵⁷ , <i>Z. nitidum</i> ^{17, 18, 39, 57} , <i>Z. ovalifolium</i> ¹⁴ , <i>Z. rhoifolium</i> ²⁰ , <i>Z. rigidifolium</i> ⁴⁹ , <i>Z. rubescens</i> ⁵⁷ , <i>Z. sp</i> ⁵⁶ ,

		<i>Z. tessmannii</i> ⁵² , <i>Z. usambarensis</i> ⁴⁰ , <i>Z. williamsii</i> ⁵⁴
N-Nornitidina	I: 2,3-MD, 8,9-diOMe	<i>Z. madagascariense</i> ²³ , <i>Z. microcarpum</i> ⁵³ , <i>Z. myriacanthum</i> ³⁵ , <i>Z. rubescens</i> ¹⁶
Norcheleritrina	I: 2,3-MD, 7,8-diOMe	<i>Z. ailanthoides</i> ⁸ , <i>Z. arnotianum</i> ⁵⁷ , <i>Z. bungeanum</i> ⁵⁷ , <i>Z. cuspidatum</i> ⁵⁷ , <i>Z. dimorphophyllum</i> ³¹ , <i>Z. integrifolium</i> ^{15, 24} , <i>Z. madagascariense</i> ²³ , <i>Z. nitidum</i> ^{5, 42, 57} , <i>Z. tingoassuiba</i> ⁹ , <i>Z. scandens</i> ^{10a, 26} , <i>Z. schinifolium</i> ⁴³ , <i>Z. simulans</i> ^{37, 41, 44, 45} <i>Z. ovalifolium</i> ⁵⁷ , <i>Z. usambarensis</i> ²⁹
Oxiavicina	I: 2,3:8,9-diMD, 5-Me, 5,6-DH, 6=O	<i>Z. dimorphophyllum</i> ³¹ , <i>Z. nitidum</i> ^{5, 17, 18} <i>Z. rhoifolium</i> ²⁰
Oxicheleritrina	I: 2,3-MD, 5-Me, 5,6-DH, 6=O, 7,8-diOMe	<i>Z. arnotianum</i> ⁵⁷ , <i>Z. integrifolium</i> ²⁴ , <i>Z. nitidum</i> ^{5, 57} , <i>Z. scandens</i> ^{10a} , <i>Z. simulans</i> ⁵⁷ , <i>Z. usambarensis</i> ²⁹
Oxinitidina	I: 2,3-MD, 5-Me, 5,6-DH, 6=O, 8,9-diOMe	<i>Z. cuspidatum</i> ⁵⁷ , <i>Z. inerme</i> ⁵⁷ , <i>Z. nitidum</i> ^{5, 57} , <i>Z. rhoifolium</i> ^{20, 36} , <i>Z. scandens</i> ^{10a} , <i>Z. schinifolium</i> ³⁸
Roifolina A	I: 2,3:8,9-MD,7-OMe	<i>Z. nitidum</i> ¹⁷
Sanguinarina	I: 2,3:7,8-diMD, 5-Me	<i>Z. conspersipunctatum</i> ⁵⁷ , <i>Z. nitidum</i> ^{13, 17}
Tridecancheleritrina	I: 2,3-MD, 5-Me, 5,6-DH, 6-CH ₂ CO(CH ₂) ₁₀ CH ₃ , 7,8-diOMe	<i>Z. integrifolium</i> ⁴⁶
Zantoxilina	I: 2,3-MD, 9=O, 10-OMe	<i>Z. rhoifolium</i> ³⁶
-----	I: 2,3:8,9-diMD	<i>Z. cuspidatum</i> ⁵⁷
-----	I: 2,3-MD, 5-Me, 5,6-DH, 6- 7-OH, 7,8-OMe	 <i>Z. nitidum</i> ^{5, 12}
-----	I: 2,3-MD, 7,9-diOMe	<i>Z. myriacanthum</i> ³⁵
-----	I: 2,3-MD, 5-Me, 5,6-DH, 6-CH ₂ CHO, 7,8-diOMe	<i>Z. nitidum</i> ¹⁷
-----	I: 2,3-MD, 5-Me, 5,6-DH, 6-CH ₂ OH, 7-OH, 8-OMe	<i>Z. microcarpum</i> ⁵⁷
-----	I: 2,3-MD, 5-Me, 5,6-DH, 6-CH ₂ CHO, 7,8-diOMe	<i>Z. simulans</i> ⁵⁷ , <i>Z. tsihanimposa</i> ⁵⁷
-----	I: 2,3-MD, 5-Me, 7,8-diOMe, 12-OEt	<i>Z. nitidum</i> ⁵⁷
-----	I: 2,3-MD, 5-Me, 5,6-DH,	<i>Z. conspersipunctatum</i> ⁵⁷ , <i>Z. pluviatile</i> ⁵⁷ ,

	6-CH ₂ Ac, 7,8-diOMe	<i>Z. tsihanimposa</i> ⁵⁷
-----	I: 2,3-MD, 5-Me, 5,6-DH, 6-CH ₂ COOH, 7,8-diOMe	<i>Z. simulans</i> ⁵⁷

1-SALES et al., 2009; 2-GUARDA et al., 2008; 3-OLIVEIRA et al., 2002; 4-YANG et al., 2009a; 5-YANG et al., 2009b; 6-MOCCELINI et al., 2009; 7-FERNANDES et al., 2009; 8-CHEN et al., 2009; 9-SILVA et al., 2008; 10-YANG et al., 2008a; 11-TARUS et al., 2006; 12-YANG et al., 2008b; 13-CUI et al., 2008; 14-HALSTEAD et al., 2006; 15-CHENG et al., 2007; 16-PENALI et al., 2007; 17-HU et al., 2007; 18-HU et al., 2006; 19-TARUS et al., 2006; 20-JULLIAN et al., 2006; 21-TANE et al., 2005; 22-CHENG et al., 2005; 23-MARTIN et al., 2005; 24-CHEN et al., 2005; 25-ROSS et al., 2004; 26-NGUYEN et al., 2002; 27-YANG et al., 2002; 28-MOREL et al., 2002; 29- HE et al., 2002; 31-MAI et al., 2001; 32-NISSANKA et al., 2001; 34-DIEHL et al., 2000; 35-SUKARI et al., 1999; 36-MOURA et al., 1997; 37-CHEN et al., 1997; 38-CHANG et al., 1997; 39-MORIYASU et al., 1997; 40-KATO et al., 1996; 41-CHEN et al., 1996; 42-DEYUN et al., 1996; 43-CHEN et al., 1995; 44-CHEN et al., 1994; 45-WU et al., 1993; 46-JEN et al., 1993; 47-ADESINA et al., 1989; 48-ADESINA et al., 1988; 49-REISCH et al., 1986; 50-ADESINA, 1986; 51-SIMERAY et al., 1985; 52-AYAFOR et al., 1984; 53-BOULWARE et al., 1981; 54-STERMITZ et al., 1980; 55-SWINEHART et al., 1980; 56-VAQUETTE et al., 1979; 57-MESTER, 1983

Legenda: MD - OCH₃; DH - diidro

Alcalóides do tipo benzo[c]fenantridina com estruturas mais complexas foram identificados na espécie *Z. simulans* (I-MESTER, 1983; II-WU et al., 1993), como exemplificado pelas estruturas abaixo.

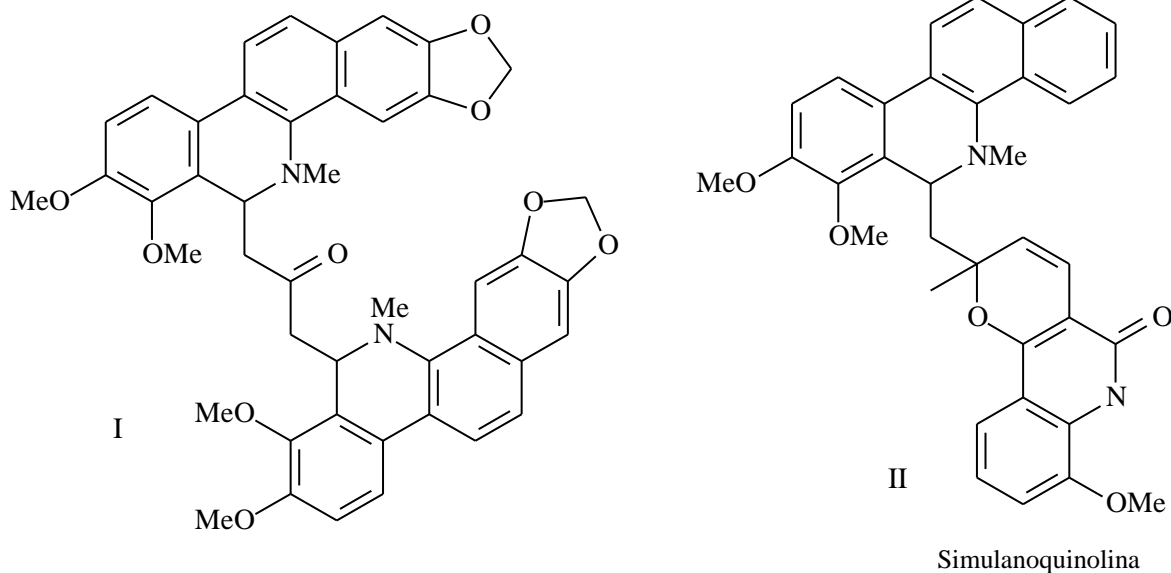
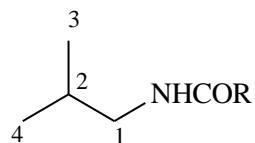


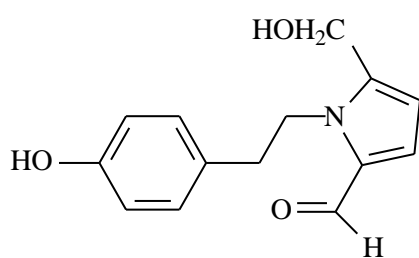
Tabela 16. Alcalóides do tipo Acil isobutilamina

Substância	Substituinte	Ocorrência
Fagaramida	R= CH=CH(3,4-MD-C ₆ H ₃)	<i>Z. rigidifolium</i> ¹
Hidroxi- γ -sanshool	R= (CH=CH) ₂ (CH ₂) ₂ (CH=CH) ₃ Me, 2-OH	<i>Z. ailanthoides</i> ²
Neoherculina	R= CH=CH(CH ₂) ₂ (CH=CH) ₃ Me	<i>Z. clava-herculis</i> ²
γ -Sanshool	R= (CH=CH) ₂ (CH ₂) ₂ (CH=CH) ₃ Me	<i>Z. ailanthoides</i> ²

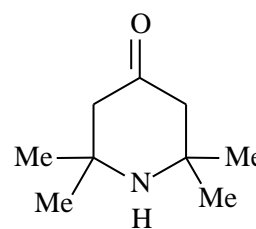
1-REISCH et al., 1986; 2- MESTER, 1983

Legenda: MD - OCH₂O

Há registro de apenas um alcalóide do tipo pirrol isolado no gênero *Zanthoxylum*. Este alcalóide é chamado de pirrolezantina (I) e foi identificado na espécie *Z. simulans* (YANG et al., 2002). Na espécie *Z. ailanthoides* foi identificado o único exemplo de alcalóide do tipo piperidina (II) (MESTER,1983).



I

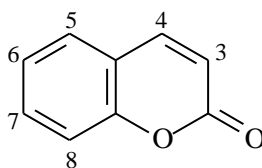


II

1.2.2. Cumarinas de *Zanthoxylum*

As cumarinas isoladas do gênero *Zanthoxylum* são principalmente cumarinas simples, geralmente com oxigenação na posição 7 (tabela 17); furo e piranocumarinas dos tipos lineares e angulares (tabelas 18-20).

Tabela 17. Cumarinas simples

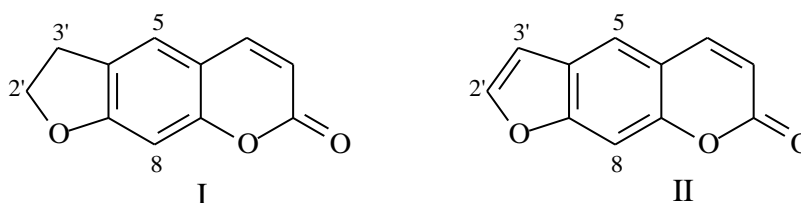


Substância	Substituinte	Ocorrência
Acetoxiaurapteno	7-OGer ^c	<i>Z. schinifolium</i> ¹⁶
Acetoxicolinina	7-OGer ^c , 8-OMe	<i>Z. schinifolium</i> ¹⁶
Aesculetina	6,7-diOH	<i>Z. ailanthoides</i> ²³
Anisocumarina H	7-OGer ^d	<i>Z. schinifolium</i> ¹⁴ , <i>Z. rugosum</i> ¹¹
Arnotinina	7-OMe, 8-Pre ^d	<i>Z. arnotianum</i> ²³
Aurapteno	7-OGer ^a	<i>Z. schinifolium</i> ¹⁶ , <i>Z. ovalifolium</i> ²³ , <i>Z. tingoassuiba</i> ³
Brosiparina (arnotianol)	6-Pre ^a , 7-OMe, 8-OH	<i>Z. arnotianum</i> ²³
Colinina	7-OGer ^a , 8-OMe	<i>Z. schinifolium</i> ¹⁶
Crenulatina	6-CHO, 7-OMe	<i>Z. ovalifolium</i> ²³
Dimetilsuberosina	6-Pre ^a , 7-OH	<i>Z. arnotianum</i> ²³
Epoxiaurapteno	7-OGer ^b	<i>Z. schinifolium</i> ¹⁶
Epoxicolinina	7-OGer ^b , 8-OMe	<i>Z. schinifolium</i> ¹⁶
Escoparona	6,7-diOMe	<i>Z. ailanthoides</i> ^{2,23} , <i>Z. avicennae</i> ⁵ , <i>Z. decaryi</i> ²³ , <i>Z. dimorphophyllum</i> ⁹ , <i>Z. giletti</i> ²³ , <i>Z. integrifoliolum</i> ^{6,7} , <i>Z. nitidum</i> ¹ , <i>Z. piperitum</i> ²³ , <i>Z. schinifolium</i> ^{16, 23} , <i>Z. setosum</i> ²³ , <i>Z. simulans</i> ^{12, 15, 17} , <i>Z. williamsii</i> ²³
Escopoletina	6-OMe, 7-OH	<i>Z. avicennae</i> ⁵ , <i>Z. pterota</i> ²³ , <i>Z. schinifolium</i> ²³ , <i>Z. zanthoxyloides</i> ¹⁹ ,
Hidrangetina	7-OH, 8-OMe	<i>Z. schinifolium</i> ¹⁶
Isoescopoletina	6-OH, 7-OMe	<i>Z. integrifoliolum</i> ⁶
Isofraxidina	6,8-diOMe, 7-OH	<i>Z. fagara</i> ²¹ , <i>Z. limonella</i> ¹⁸ , <i>Z. schinifolium</i> ¹⁴ , <i>Z. simulans</i> ⁸ , <i>Z. zanthoxyloides</i> ¹⁹
Metoxianisocumarina H	7-OGer ^d , 8-OMe	<i>Z. schinifolium</i> ¹⁰

<i>O</i> -prenilumbeliferona	7-Pre ^a	<i>Z. tingoassuiba</i> ³
Ostenol	7-OH, 8-Pre ^a	<i>Z. arnottianum</i> ²³
Ostol	7-OMe, 8-Pre ^a	<i>Z. limonella</i> ¹⁸
Schinicumarina	3,7,8-triOMe	<i>Z. schinifolium</i> ¹⁶
Schinilenol	7-OGer ^f , 8-OMe	<i>Z. schinifolium</i> ¹⁶
Schininalilol	7-OGer ^c , 8-OMe	<i>Z. schinifolium</i> ¹⁶
Suberenol	6-Pre ^b , 7-OMe	<i>Z. ovalifolium</i> ²³
Suberosina	6-Pre ^a , 7-OMe	<i>Z. arnottianum</i> ²³ , <i>Z. flavum</i> ²³ , <i>Z. ovalifolium</i> ²³ , <i>Z. rhetsa</i> ²³
Ulopterol	6-Pre ^c , 7-OMe	<i>Z. arnottianum</i> ²³
Umbeliferona	7-OH	<i>Z. schinifolium</i> ¹⁶ , <i>Z. zanthoxyloides</i> ¹³ , <i>Z. wutaiense</i> ⁴
-----	5,7,8-triOMe	<i>Z. ailanthoides</i> ²²
-----	6,7,8-triOMe	<i>Z. ailanthoides</i> ^{2,23} , <i>Z. avicennae</i> ⁵ , <i>Z. giletti</i> ²³ , <i>Z. integrifoliolum</i> ^{6,7} , <i>Z. leprieurii</i> ²³ , <i>Z. nitidum</i> ¹ , <i>Z. procerum</i> ^{20,23}

1-YANG et al., 2009b; 2-CHEN et al., 2009; 3-SILVA et al., 2008; 4-HUANG et al., 2008; 5-CHEN et al., 2008; 6-CHEN et al., 2007; 7-CHENG et al., 2007; 8-YANG et al., 2002; 9-MAI et al., 2001; 10-TSAI et al., 2000; 11-DIEHL et al., 2000; 12-CHEN et al., 1997; 13-KATAYAMA et al., 1997; 14-CHANG et al., 1997; 15-CHEN et al., 1996; 16-CHEN et al., 1995; 17-CHEN et al., 1994; 18-SOMANABANDHU et al., 1992; 19-ADESINA, 1986; 20-BOULWARE et al., 1981; 21-DREYER et al., 1980; 22-CHENG et al., 2005; 23- GRAY, 1983

Legenda: Ger^a – CH₂CH=C(CH₃)CH₂CH₂CH=C(CH₃)₂; Ger^b – CH₂CH=C(CH₃)CH₂CH₂CH=C(CH₃)₂;
 Ger^c – CH₂CH=C(CH₃)CH₂CH(OCOCH₃)CH(CH₃)₂;
 Ger^d – CH₂CH=C(CH₃)CH₂CH(OH)CH=C(CH₃)₂; Ger^e – CH₂CH=C(CH₃)CH₂CH₂CH(OH)C(=CH₂)CH₃;
 Ger^f – CH₂CH=C(CH₃)CH₂CH=CH-C(CH₃)₂OH; Pre^a – CH₂CH=C(CH₃)₂; Pre^b – CH=CHC(OH)(CH₃)₂; Pre^c – CH₂CH(OH)C(OH)(CH₃)₂;
 Pre^d – CH₂CH=C(CH₂OH)CH₃

Tabela 18. Furocumarinas lineares

Substância	Substituinte	Ocorrência
Arnocumarina	I: 2'-Ip ^b , 8-OMe	<i>Z. arnottianum</i> ¹¹
Bergapteno	II: 5-OMe	<i>Z. ailanthoides</i> ³ , <i>Z. mayu</i> ¹¹ , <i>Z. schinifolium</i> ¹¹ , <i>Z. xanthoxyloides</i> ¹¹ , <i>Z. zanthoxyloides</i> ¹⁰
Cnidina	II: 5-OPre ^a , 8-OH	<i>Z. americanum</i> ⁹
Imperatorina	II: 8-OPre ^a	<i>Z. americanum</i> ^{6,9} , <i>Z. flavum</i> ¹¹ , <i>Z. piperitum</i> var. <i>inerme</i> ¹¹ , <i>Z. stelligerum</i> ² , <i>Z. tingoassuiba</i> ⁴ , <i>Z. zanthoxyloides</i> ¹⁰
(+)-Marmesina	I: 2'-Ip ^a	<i>Z. arnottianum</i> ¹¹ , <i>Z. belizense</i> ¹¹ , <i>Z. syncarpum</i> ⁷ <i>Z. xanthoxyloides</i> ¹¹
Isoimperatorina	II: 5-OPre ^a	<i>Z. americanum</i> ⁹
Isopimpineline	II: 5,8-diOMe	<i>Z. ailanthoides</i> ^{5,11} , <i>Z. belizense</i> ¹¹ , <i>Z. mayu</i> ¹¹ , <i>Z. ovalifolium</i> ¹¹ , <i>Z. regnellianum</i> ⁸ , <i>Z. syncarpum</i> ⁷ , <i>Z. tingoassuiba</i> ^{1,4}
Psoraleno	II	<i>Z. americanum</i> ^{6,9} , <i>Z. arnottianum</i> ¹¹ , <i>Z. flavum</i> ¹¹ , <i>Z. mayu</i> ¹¹ , <i>Z. zanthoxyloides</i> ¹⁰
Rutaretina metil éter	I: 2'-Ip ^a , 8-OMe	<i>Z. arnottianum</i> ¹¹
Xantoarnol	I: 2'-Ip ^a , 3'-OH	<i>Z. arnottianum</i> ¹¹
Xantotoxina	II: 8-OMe	<i>Z. ailanthoides</i> ¹¹ , <i>Z. americanum</i> ^{6,9} , <i>Z. mayu</i> ¹¹ , <i>Z. senegalens</i> ¹¹ , <i>Z. syncarpum</i> ⁷ , <i>Z. tingoassuiba</i> ^{1,4} , <i>Z. xanthoxyloides</i> ¹¹ , <i>Z. zanthoxyloides</i> ¹⁰

1-SANTANA et al., 2006; 2-OLIVEIRA et al., 2002; 3-CHEN et al., 2009; 4-SILVA et al., 2008; 5-CHENG et al., 2005; 6-BAFI-YEBOA et al., 2005; 7-ROSS et al., 2004; 8-ARRUDA et al., 1996; 9-SAQUIB et al., 1990; 10-ADESINA, 1986; 11-GRAY, 1983

Legenda: Ip^a – C(OH)(CH₃)₂; Ip^b – C(=CH₂)(CH₃); Pre^a – CH₂CH=C(CH₃)₂

A literatura registra o isolamento de apenas uma furocumarina do tipo angular, chamada de (-)-Columbianetina, encontrada nas espécies *Z. arnottianum* e *Z. monophyllum* (GRAY, 1983).

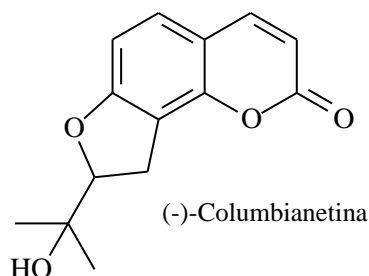
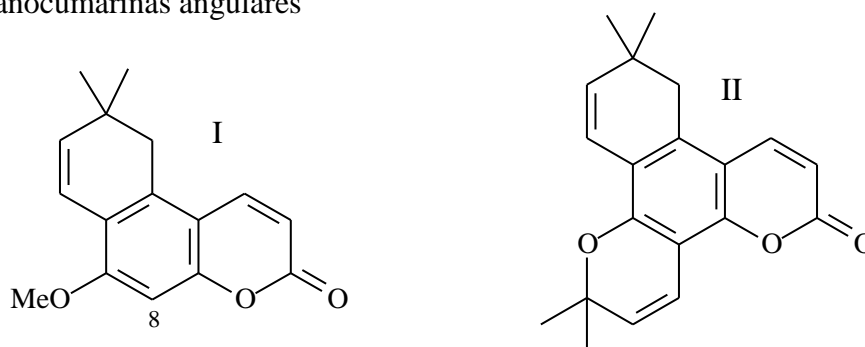


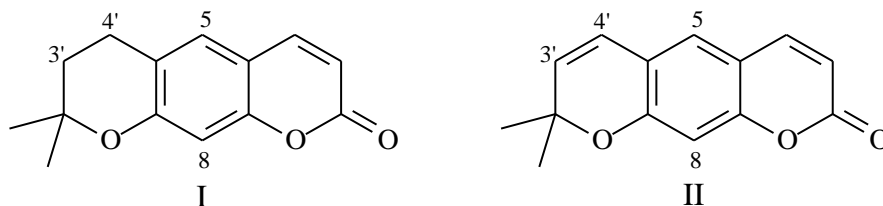
Tabela 19. Piranocumarinas angulares



Substância	Substituinte	Ocorrência
Aloxantoxiletina	I	<i>Z. americanum</i> ^{2, 3}
Avicenina	I: 8-Pre ^c (<i>trans</i>)	<i>Z. avicennae</i> ³ , <i>Z. elephantiasis</i> ³
Avicenol	I: 8-Pre ^b (<i>trans</i>)	<i>Z. avicennae</i> ^{1, 3} , <i>Z. dipetalum</i> ³ , <i>Z. elephantiasis</i> ³
Cis-avicenol	I: 8-Pre ^b (<i>cis</i>)	<i>Z. elephantiasis</i> ³
Dipetalina	I: 8-Pre ^a	<i>Z. americanum</i> ^{2, 3} , <i>Z. dipetalum</i> ³
Dipetalolactona (hortilina)	II	<i>Z. dipetalum</i> ³ , <i>Z. elephantiasis</i> ³

1-CHEN et al., 2008; 2-JU et al., 2001; 3-GRAY, 1983

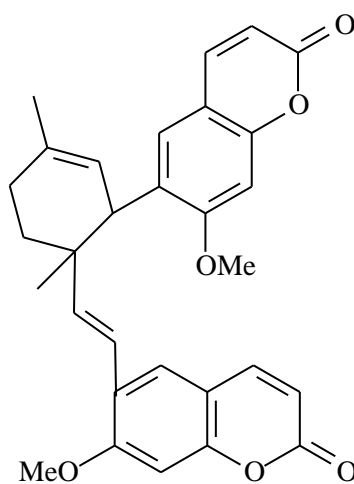
Legenda: Pre^a – CH₂CH=C(CH₃)₂; Pre^b – CH=CHC(OH)(CH₃)₂; Pre^c – CH=CHC(=CH₂)CH₃

Tabela 20. Piranocumarinas Lineares

Substância	Substituinte	Ocorrência
Arnotianina	I: 8-OMe, 3'-OH	<i>Z. arnotianum</i> ⁶
Xantiletina	II	<i>Z. ailanthoides</i> ^{1,2,6} , <i>Z. americanum</i> ^{3,6} , <i>Z. arnotianum</i> ⁶ , <i>Z. faurei</i> ⁶ , <i>Z. pluviatile</i> ⁶ , <i>Z. rhesta</i> ⁴
Xantoxiletina	II: 5-OMe	<i>Z. americanum</i> ^{3,6} , <i>Z. dipetalum</i> ⁶ , <i>Z. elephantiasis</i> ⁶ , <i>Z. limonella</i> ⁵ , <i>Z. okinawense</i> ⁶

1- YANG et al., 2009a; 2- CHEN et al., 2009; 3- JU et al., 2001; 4- AHSAN et al., 2000; 5- SOMANABANDHU et al., 1992; 6- GRAY, 1983

Um tipo de cumarina dimérica derivada de cumarina simples e chamada de Tanosina (ciclobisubero dieno) foi encontrada e isolada na espécie *Z. ovalifolium* (GRAY, 1983).

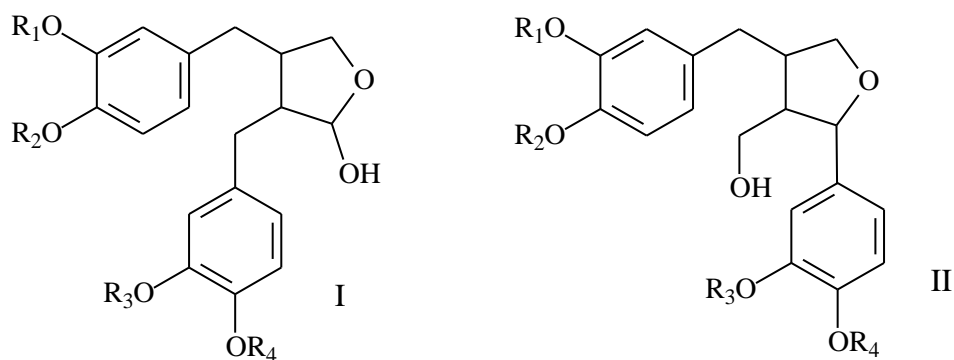


Tanosina

1.2.3. Lignanas de *Zanthoxylum*

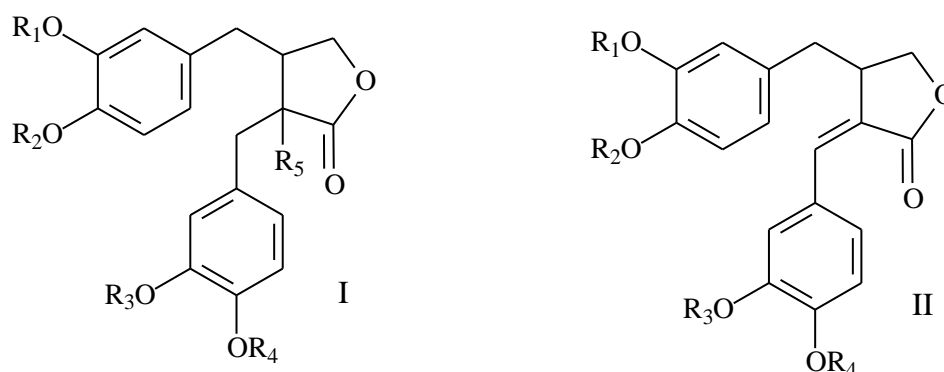
Entre as lignanas identificadas, há três tipos principais, com anel furano substituído (tabela 21), tipo dibenzilbutirolactonas (tabela 22) e o tipo 2,6-diaril-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano (tabela 23). Este último é o predominante, sendo considerado característico do gênero (O'SULIVAN, 1983).

Tabela 21. Lignanas com anel furano substituído



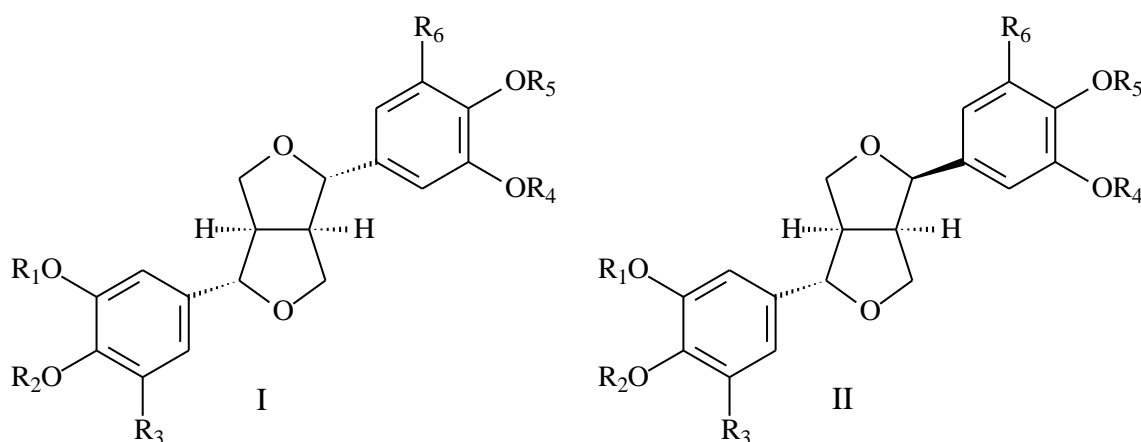
Substância	Substituinte				Ocorrência
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	
Acantotoxina	I:	-CH ₂ -	-CH ₂ -		<i>Z. acanthopodium</i> ¹
Podotoxina	I:	-CH ₂ -	Me	Me	<i>Z. acanthopodium</i> ¹
Sanshodiol	II:	-CH ₂ -	Me	H	<i>Z. piperitum</i> ¹

¹-O'SULIVAN, 1983

Tabela 22. Lignanas do tipo dibenzilbutirolactonas

Substância	Substituinte					Ocorrência
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	
Artigentina metil éter (trans-dimetil-matairesinol)	I: Me	Me	Me	Me	H	<i>Z. buesgenii</i> ⁴ , <i>Z. oxyphyllum</i> ¹⁰ , <i>Z. riedelianum</i> ³
Caerofilina	II: -CH ₂ -		Me	Me	H	<i>Z. naranjillo</i> ^{6,8} , <i>Z. riedelianum</i> ³
Hinokinina	I: -CH ₂ -		-CH ₂ -		H	<i>Z. ailanthoides</i> ² , <i>Z. naranjillo</i> ⁸ , <i>Z. nitidum</i> ⁷ , <i>Z. riedelianum</i> ³
Meridinol	I: -CH ₂ -		CH ₂ -		OH	<i>Z. fagara</i> ⁹
Pluviatolídeo	I: -CH ₂ -		Me	H	H	<i>Z. pluviatile</i> ¹⁰
Savinina	II: -CH ₂ -		-CH ₂ -		H	<i>Z. caudatum</i> ⁵ , <i>Z. nitidum</i> ¹ , <i>Z. pluviatile</i> ¹⁰

1-YANG et al., 2009b; 2-CHEN et al., 2009; 3-LIMA et al., 2007; 4-TANE et al., 2005; 5-NISSANKA et al., 2001; 6-BASTOS et al., 1999; 7-MORIYASU et al., 1997; 8-BASTOS et al., 1996; 9-AMAROLUIS et al., 1988; 10-O'SULIVAN, 1983

Tabela 23. Lignanas do tipo 2,6-diaril-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octanos

Substância	Substituente						Ocorrência
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	
Asarinina (episesamina)	II: -CH ₂ -	H	-CH ₂ -	H	H	H	<i>Z. acanthopodium</i> ³⁰ , <i>Z. ailanthoides</i> ^{2,4} , <i>Z. americanum</i> ¹⁵ , <i>Z. armantum</i> ³⁰ , <i>Z. arnottianum</i> ³⁰ , <i>Z. clava-herculis</i> ^{27,30} , <i>Z. decaryi</i> ³⁰ , <i>Z. liebmannianum</i> ¹⁸ , <i>Z. nitidum</i> ^{3,24} , <i>Z. aff.</i> <i>oreophyllum</i> ³⁰ , <i>Z. piperitum</i> ³⁰ , <i>Z. piperitum</i> var. <i>inermis</i> ³⁰ , <i>Z. planispinum</i> ² , <i>Z. sp</i> ³⁰ , <i>Z. williamsi</i> ²⁸ , <i>Z. zanthoxyloides</i> ²⁶
Epieudesmina	II: Me	Me	H	Me	Me	H	<i>Z. acanthopodium</i> ³⁰ , <i>Z. armantum</i> ³⁰ , <i>Z. culantrillo</i> ³⁰ , <i>Z. oxyphyllum</i> ³⁰
Epipinoresinol	II: Me	H	H	Me	H	H	<i>Z. planispinum</i> ²
Eudesmina	I: Me	Me	H	Me	Me	H	<i>Z. acanthopodium</i> ³⁰ , <i>Z. armantum</i> ³⁰ , <i>Z. culantrillo</i> ³⁰ , <i>Z. oxyphyllum</i> ³⁰ , <i>Z. planispinum</i> ²
Fargesina	II: -CH ₂ -	H	Me	Me	Me	H	<i>Z. acanthopodium</i> ³⁰ , <i>Z. armantum</i> ³⁰ , <i>Z. planispinum</i> ²
Horsfieldina	II: H	Me	H	-CH ₂ -	H	H	<i>Z. planispinum</i> ²
Lirioresinol B dimetil éter	I: Me	Me	OMe	Me	Me	OMe	<i>Z. leprieurii</i> ³⁰
Magnolina	I: Me	Me	OMe	Me	Me	H	<i>Z. armantum</i> ³⁰
Metil piperitol	I: Me	Me	H	-CH ₂ -	H	H	<i>Z. acanthopodium</i> ³⁰
Pinoresinol	I: Me	H	H	H	H	H	<i>Z. planispinum</i> ² , <i>Z. simulans</i> ¹³
Piperitol	I: Me	H	H	-CH ₂ -	H	H	<i>Z. piperitum</i> ³⁰
Pluviatilol	II: -CH ₂ -	H	Me	H	H	H	<i>Z. pluviatile</i> ³⁰
Sesamina	I: -CH ₂ -	H	-CH ₂ -	H	H	H	<i>Z. acanthopodium</i> ³⁰ , <i>Z. americanum</i> ¹⁵ , <i>Z. armantum</i> ³⁰ , <i>Z. arnottianum</i> ³⁰ , <i>Z. budrunga</i> ¹² ,

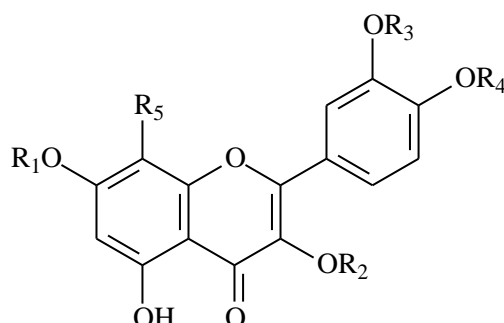
							<i>Z. buesgenii</i> ¹⁰ , <i>Z. bungeanum</i> ²⁵ , <i>Z. capense</i> ³⁰ , <i>Z. caudatum</i> ¹⁹ , <i>Z. chalybeum</i> ³⁰ , <i>Z. clava-herculis</i> ²⁷ , <i>Z. conspersipunctatum</i> ³⁰ , <i>Z. culantrillo</i> ²² , <i>Z. dinklagei</i> ³⁰ , <i>Z. ekmanii</i> ¹¹ , <i>Z. integrifoliolum</i> ^{9,20a} , <i>Z. leprieurii</i> ³⁰ , <i>Z. martinicense</i> ³⁰ , <i>Z. naranjillo</i> ^{21,23} , <i>Z. nitidum</i> ^{3,24} , <i>Z. aff. oreophyllum</i> ³⁰ , <i>Z. oxyphyllum</i> ³⁰ , <i>Z. piperitum</i> ³⁰ , <i>Z. piperitum</i> var. <i>inermis</i> ³⁰ , <i>Z. pluviatile</i> ³⁰ , <i>Z. rhesta</i> ²⁰ , <i>Z. rhoifolia</i> ³⁰ , <i>Z. riedelianum</i> ⁸ , <i>Z. rubescens</i> ³⁰ , <i>Z. scandens</i> ⁶ , <i>Z. simulans</i> ³⁰ , <i>Z. sp</i> ²⁹ , <i>Z. sprucei</i> ^{16,17} , <i>Z. tetraspermum</i> ¹⁹ , <i>Z. tingoassuiba</i> ^{1,5,30} , <i>Z. usambarensis</i> ¹⁴ , <i>Z. viride</i> ³⁰ , <i>Z. williamsii</i> ²⁸ , <i>Z. xanthoxyloides</i> ³⁰
Siringaresinol	I: Me	H	OMe	Me	H	OMe	<i>Z. acanthopodium</i> ³⁰ , <i>Z. ailanthoides</i> ³⁰ , <i>Z. arnottianum</i> ³⁰ , <i>Z. avicennae</i> ⁷ , <i>Z. inermis</i> ³⁰ , <i>Z. oxyphyllum</i> ³⁰ , <i>Z. planispinum</i> ² , <i>Z. simulans</i> ¹³ ,
Xantoxilol	II: Me	H	H	-CH ₂ -	H		<i>Z. piperitum</i> ³⁰
-----	I: Me	Pre	H	-CH ₂ -	H		<i>Z. armantum</i> ³⁰ , <i>Z. aff. oreophyllum</i> ³⁰ , <i>Z. piperitum</i> ³⁰
-----	II: Me	Pre	H	-CH ₂ -	H		<i>Z. piperitum</i> ³⁰
-----	II: -CH ₂ -	H	Me	Pre	H		<i>Z. armantum</i> ³⁰
-----	II: Me	Pre	H	Me	H	H	<i>Z. armantum</i> ³⁰
-----	II: Me	Me	H	Me	Pre	H	<i>Z. armantum</i> ³⁰
-----	I: Me	Pre	H	Me	Pre	H	<i>Z. armantum</i> ³⁰

1-SALES et al., 2009; 2-YANG et al., 2009a; 3-YANG et al., 2009b; 4-CHEN et al., 2009; 5-SILVA et al., 2008; 6-CHENG et al., 2008; 7-CHEN et al., 2008; 8-LIMA et al., 2007; 9-CHENG et al., 2007; 10-TANE et al., 2005; 11- FACUNDO et al., 2005; 12-RAHMAN et al., 2005; 13-YANG et al., 2002; 14-HE et al., 2002; 15-JU et al., 2001; 16- BINUTU et al., 2001; 17-BINUTU et al., 2000; 18-ARRIETA et al., 2001; 19-NISSANKA et al., 2001; 20-AHSAN et al., 2000; 20a-LIU et al., 2000; 21-BASTOS et al., 1999; 22-CUCA et al., 1998; 23-BASTOS et al., 1996; 24-DEYUN et al., 1996; 25-XIONG et al., 1995; 26-ADESINA, 1986; 27-RAO et al., 1986; 28-STERMITZ et al., 1980; 29-VAQUETTE et al., 1979; 30-O'SULIVAN, 1983

1.2.4. Flavonóides de *Zanthoxylum*

A classe dos flavonóides no gênero é basicamente constituída por estruturas *O*-heterosiladas (tabela 24). Os açúcares conjugados com estes flavonóides são principalmente as pentoses L-arabinose, L-ramnose e as hexoses D-galactose e D-glicose.

Tabela 24. Esqueleto básico de flavonóides isolados em *Zanthoxylum*



Substância	Substituinte					Ocorrência
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	
Foeniculina	H	α -Ara	H	H	H	<i>Z. bungeanum</i> ¹¹
Hesperidina	α -Rha(1-6)- β -Glc	H	H	H	H	<i>Z. nitidum</i> ¹⁰ , <i>Z. scandens</i> ⁵ , <i>Z. sprucei</i> ^{6, 8} , <i>Z. rigidum</i> ¹
Isoramnetina 7- glucosídeo	β -Glc	H	Me	H	H	<i>Z. bungeanum</i> ¹¹
Quercetina	H	H	H	H	H	<i>Z. bungeanum</i> ¹¹ , <i>Z. piperitum</i> ³ ,
Quercitrina	H	α -Rha	H	H	H	<i>Z. bungeanum</i> ¹¹ , <i>Z. culantrillo</i> ⁹ , <i>Z. piperitum</i> ^{2, 3} , <i>Z. piperitum</i> var. <i>inerme</i> ¹²
Rutina	H	α -Rha(1-6)- β -Glc	H	H	H	<i>Z. bungeanum</i> ¹¹
Tambuletina	Me	H	H	Me	OGlc	<i>Z. acanthopodium</i> ¹²
Ternatina	Me	Me	Me	H	OMe	<i>Z. syncarpum</i> ⁴
-----	H	β -Gal	H	H	H	<i>Z. bungeanum</i> ¹¹ , <i>Z. liebmannianum</i> ⁷ , <i>Z. piperitum</i> ²

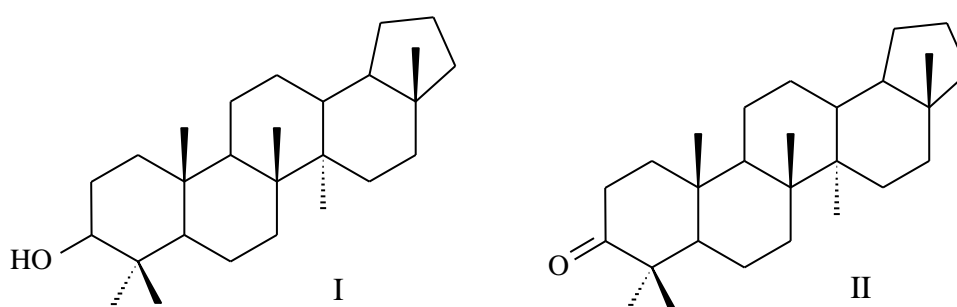
1- MOCCELINI et al., 2009; 2-YAMAZAKI et al., 2007; 3-JEONG et al., 2004; 4-ROSS et al., 2004; 5-NGUYEN et al., 2002; 6-BINUTU et al., 2001; 7-ARRIETA et al., 2001; 8-BINUTU et al., 2000; 9-CUCA et al., 1998; 10-DEYUN et al., 1996; 11-XIONG et al., 1995; 12- HARBONE et al., 1983

Legenda: Gal - galactose; Rha - ramnose; Ara - arabinose; Glc - glicose

1.2.5. Terpenóides e esteróides de *Zanthoxylum*

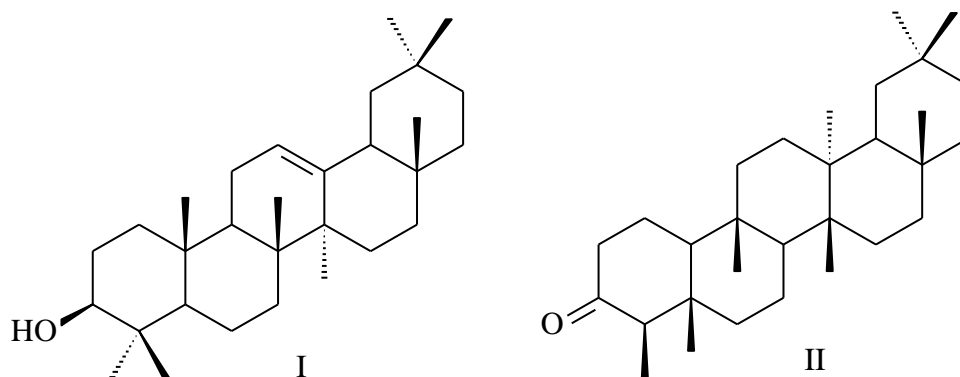
No grupo dos terpenóides, os triterpenos lupeol, lupenona (tabela 25) e β -amirina (tabela 26) foram identificados em algumas espécies, assim como os esteróides β -sitosterol, estigmasterol e campesterol, além do β -sitosterol glicosilado (tabela 27).

Tabela 25. Triterpenos com esqueleto do tipo lupano



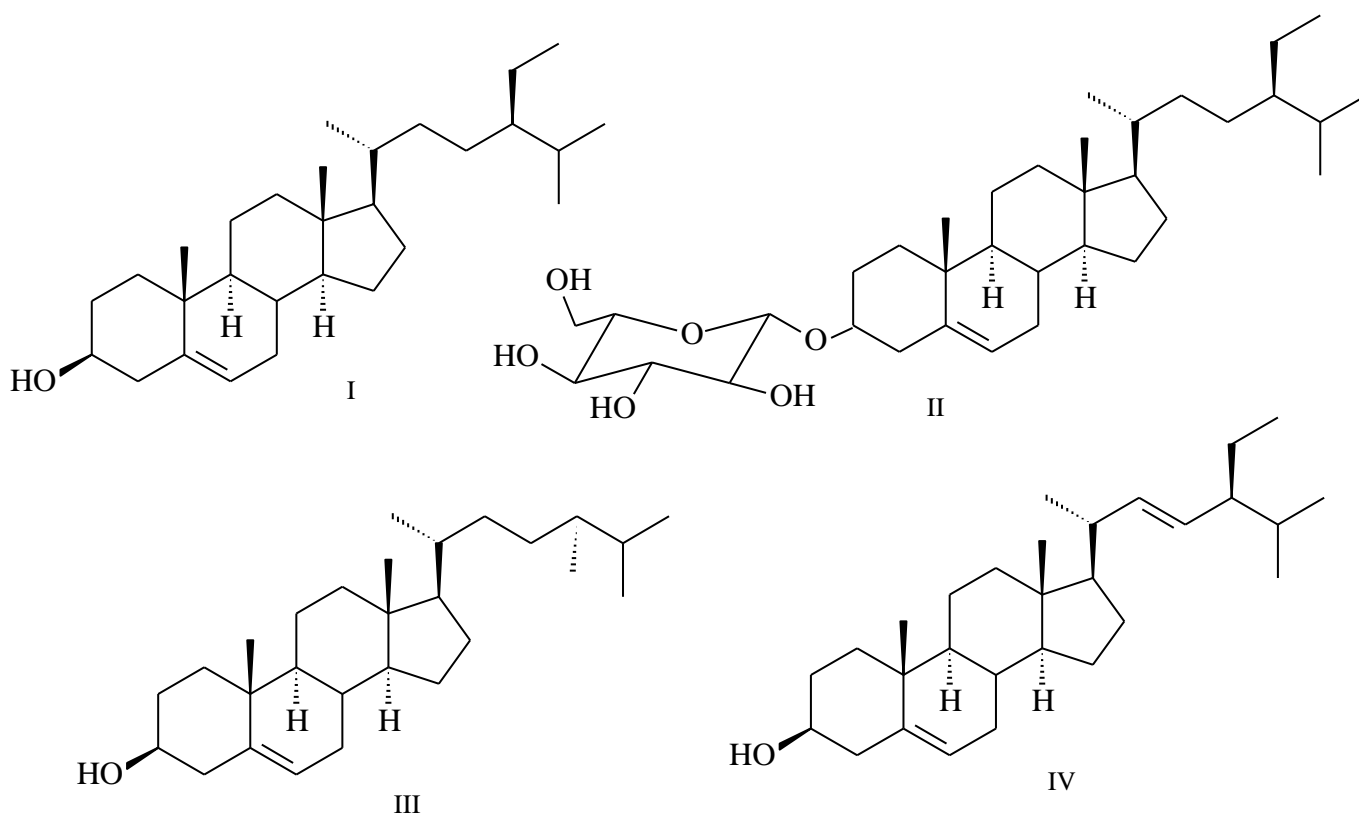
Substância	Ocorrência
I: Lupeol	<i>Z. budrunga</i> ¹² , <i>Z. culantrillo</i> ¹⁶ , <i>Z. davyi</i> ⁸ , <i>Z. ekmanii</i> ¹¹ , <i>Z. gillettii</i> ²⁰ , <i>Z. heitzii</i> ⁹ , <i>Z. integrifolium</i> ^{7,10} , <i>Z. limonella</i> ¹⁸ , <i>Z. regnellianum</i> ¹⁷ , <i>Z. riedelianum</i> ^{3,6} , <i>Z. rigidifolium</i> ²¹ , <i>Z. rigidum</i> ² , <i>Z. rubescens</i> ¹⁹ , <i>Z. scandens</i> ⁵ , <i>Z. sp</i> ²⁴ , <i>Z. sprucei</i> ^{14,15} , <i>Z. syncarpum</i> ¹³ , <i>Z. tessmannii</i> ²³ , <i>Z. tingoassuiba</i> ^{1,4} , <i>Z. zanthoxyloides</i> ²²
II: Lupenona	<i>Z. budrunga</i> ¹² , <i>Z. heitzii</i> ⁹

1-SALES et al., 2009; 2-MOCCELINI et al., 2009; 3-FERNANDES et al., 2009; 4- SILVA et al., 2008; 5-CHENG et al., 2008; 6-LIMA et al., 2007; 7-CHENG et al., 2007; 8-TARUS et al., 2006; 9-BONGUI et al., 2005; 10-CHEN et al., 2005; 11- FACUNDO et al., 2005; 12-RAHMAN et al., 2005; 13-ROSS et al., 2004; 14-BINUTU et al., 2001; 15-BINUTU et al., 2000; 16-CUCA et al., 1998; 17-ARRUDA et al., 1996; 18-SOMANABANDHU et al., 1992; 19-ADESINA et al., 1989; 20- ADESINA et al., 1988; 21-REISCH et al., 1986; 22-ADESINA, 1986; 23-AYAFOR et al., 1984; 24-VAQUETTE et al., 1979

Tabela 26. Outros triterpenos isolados em espécies de *Zanthoxylum*

Substância	Ocorrência
I: β -amirina	<i>Z. ailanthoides</i> ¹ , <i>Z. nitidum</i> ⁵ , <i>Z. schinifolium</i> ⁶ , <i>Z. simulans</i> ^{2,3,4,7}
II: Friedelina	<i>Z. schinifolium</i> ⁶

1- CHEN et al., 2009; 2-YANG et al., 2002; 3-CHEN et al., 1997; 4-CHEN et al., 1996; 5-DEYUN et al., 1996; 6- CHEN et al., 1995; 7- CHEN et al., 1994

Tabela 27. Esteróides de *Zanthoxylum*

Substância	Ocorrência
I: β -sitosterol	<i>Z. acutifolium</i> ²⁴ , <i>Z. avicennae</i> ⁶ , <i>Z. capense</i> ¹⁶ , <i>Z. culantrillo</i> ¹⁷ , <i>Z. ekmanii</i> ¹⁰ , <i>Z. gillettii</i> ²⁵ , <i>Z. heitzii</i> ⁹ , <i>Z. integrifoliolum</i> ^{7,8} , <i>Z. liebmannianum</i> ¹⁴ , <i>Z. naranjillo</i> ²⁰ , <i>Z. nitidum</i> ¹ , <i>Z. regnellianum</i> ¹⁹ , <i>Z. rigidum</i> ² , <i>Z. scandens</i> ⁴ , <i>Z. simulans</i> ^{12,18,22,23} , <i>Z. sprucei</i> ^{13,15} , <i>Z. tessmannii</i> ²⁷ , <i>Z. tingoassuiba</i> ³ , <i>Z. wutaiense</i> ⁵ , <i>Z. zanthoxyloides</i> ²⁶ , <i>Z. sp</i> ²⁸
II: β -sitosterol glicosilado	<i>Z. bungeanum</i> ²¹ , <i>Z. capense</i> ¹⁶ , <i>Z. liebmannianum</i> ¹⁴ , <i>Z. syncarpum</i> ²³⁹
III: Campesterol	<i>Z. rigidum</i> ² , <i>Z. tessmannii</i> ²⁷
IV: Stigmasterol	<i>Z. integrifoliolum</i> ^{7,8} , <i>Z. regnellianum</i> ¹⁹ , <i>Z. rigidum</i> ² , <i>Z. scandens</i> ⁴ , <i>Z. tessmannii</i> ²⁷ , <i>Z. tingoassuiba</i> ³ , <i>Z. zanthoxyloides</i> ²⁶

1-YANG et al., 2009b; 2-MOCCELINI et al., 2009; 3-SILVA et al.,2008; 4-CHENG et al.,2008; 5-HUANG et al.,2008; 6-CHEN et al., 2008; 7-CHEN et al.,2007; 8-CHENG et al.,2007; 9-BONGUI et al.,2005; 10-FACUNDO et al.,2005; 11- ROSS et al.,2004; 12-YANG et al.,2002; 13-BINUTU et al.,2001; 14-ARRIETA et al.,2001; 15-BINUTU et al.,2000; 16-STEYN et al.,1998; 17-CUCA et al.,1998; 18-CHEN et al.,1997; 19-ARRUDA et al.,1996; 20- BASTOS et al.,1996; 21- WU et al.,1996; 22-CHEN et al.,1996; 23-CHEN et al.,1994; 24-ARRUDA et al.,1992; 25-ADESINA et al.,1988; 26-ADESINA, 1986; 27-AYAFOR et al.,1984; 28- VAQUETTE et al.,1979

1.2.6. A espécie *Zanthoxylum djalma-batistae*

A espécie *Zanthoxylum djalma-batistae* (Albuq.) P.G. Waterman tem como sinonímia botânica *Fagara djalma-batistae* Albuq. e é popularmente conhecida como tamanqueira. É encontrada somente no Brasil (MOBOT, 2009), mais especificamente na parte oriental do estado do Amazonas, na Amazônia Central, sendo mais freqüente na região de Manaus. Habita em mata primária de terra-firme argilosa, úmida, às vezes em capoeira (ALBUQUERQUE, 1976).

Difere das demais espécies principalmente por ser arvoreta com o caule não ramificado, de 3 a 8 m de altura, com grandes acúleos portando longas folhas pubescentes e macias, com 11-17 folíolos bem oblongos e grandes, crenulados, odoríferos. As inflorescências masculinas são amplas e laxas, com ramos angulosos e articulados na base. Os frutos diferem das outras espécies do gênero por serem geralmente 2-3-foliculares e curtamente pubescentes (ALBUQUERQUE, 1976; PIRANI, 1999).

1.3. O gênero *Spathelia*

O gênero *Spathelia* é o único representante da subfamília Sphatelioideae, distinguindo-se dos demais gêneros da família Rutaceae por apresentar-se na forma de árvores com aspectos de palmeiras. De acordo com a base nomenclatural do Missouri Botanical Garden (MOBOT, 2009), há registros de 16 espécies deste gênero, distribuídos principalmente pela América do Sul (Venezuela, Peru, Guiana, Colômbia) e América do Norte (México). No Brasil, o gênero é representado pela espécie *S. excelsa*, encontrada no Estado do Amazonas.

A espécie *Spathelia excelsa* (Krause) R.S. Cowan & Brizicky [sin. *Sohnreyia excelsa* Krause], conhecida como surucucumirá (SILVA *et al.*, 1977), apresenta ampla distribuição nas matas de terra firme, da parte norte e sul do rio Amazonas, sendo encontrada desde

Manaus até o baixo Trombetas e desde Juruti Velho até o norte de Mato Grosso (COINTE, 1947; DUCKE & BLACK, 1954). As árvores desta espécie apresentam tronco variando de 15 a 20 m de altura, formam populações agregadas e densas e por suas características físicas apresentam potencial de uso ornamental. Esta espécie difere das demais por apresentar o fenômeno da hapaxantia, ou seja, a planta morre após florescer e frutificar (PIRANI, 1999; RODRIGUES, 1962).

Estudos fitoquímicos prévios em *S. excelsa* indicaram a presença de esteróides, alcalóides, limonóides, flavonóide, cromona e cumarina (tabela 28). As demais espécies do gênero que apresentam registros de estudos fitoquímicos são *S. glabrencens*, *S. sorbifolia*, *S. sp* e *S. wrightii*, de onde identificaram-se cromonas, principalmente piranocromonas (BOX & TAYLOR, 1973; DIAZ, 1983; SUWANBORIRUX, 1987; TAYLOR et al., 1977), limonóides (BURKE et al., 1972) e alcalóides (ADAMS et al., 1973; STORER et al., 1973).

Tabela 28. Metabólitos secundários isolados em *S. excelsa*

CLASSE	SUBSTÂNCIA ISOLADA
Alcalóide	Casimiroina ^R
	7,8-Dimetoxiflindersina ^C
	3-Metoxi-2(tridecan-12'-ona)-4-quinolona ^F
	3-Metoxi-2(tridecan-12'-ol)-4-quinolona ^F
	3-Metoxi-2(10'-metil-dodecan-10'-ol)-4-quinolona ^F
	3-Metoxi-2(11'-metil-dodecan-11'-ol)-4-quinolona ^F
	7-Hidroxi-2(3'-metil-butan-3'-ol)-4-quinolona ^F
	6-Hidroxi-2(3'-metil-butan-3'-ol)-4-quinolona ^F
Cromona	Lorettina ^R
Cumarina	Xantiletina ^F
Esteróide	β -Sitosterol ^{F,R,C}
	Estigmasterol ^{R,C}
	3-O- β -D-Glucopiranosil-sitosterol ^F
Flavonóide	Epicatequina ^F
Limonóide	Perforatina ^F
	Desacetilspatelinina ^{F,R,C}
	Limonina diosfenol ^F
	Spathelinexcelsa ^F
Protolimonóide	Protospatelinina ^F
	3 β -angeloil- 21,24-epoxi-7 α ,21 α ,23 α ,25-tetra-hidroxi 4 α , 4 β , 8 β , 10 β -tetrametil-25-dimetil-14,18-ciclo-5 α , 13 α ,14 α ,17 α -colestano ^C
	3 β -angeloiloxi-7 α ,24,25-tri-hidroxi-21,23-óxido-14,18-cicloapotirucal-21-hemiacetal ^R

Parte vegetativa: F-folhas (LIMA,2000); R- raízes (MOREIRA, 2005); C- caule (FREITAS, 2008)

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar os constituintes químicos dos galhos de *Zanthoxylum djalma-batistae* e ráquis foliares de *Spathelia excelsa* (Rutaceae).

2.2. Objetivos específicos

- Obter os óleos essenciais de *S. excelsa*;
- Identificar a composição química dos óleos essenciais por CG/EM;
- Fracionar e isolar os constituintes dos extratos dos galhos de *Z. djalma-batistae* e dos ráquis foliares de *S. excelsa*;
- Identificar os constituintes isolados por técnicas espectroscópicas.

3. EXPERIMENTAL

Os estudos fitoquímicos foram realizados no Laboratório de Química de Produtos Naturais (LQPN) da Coordenação de Pesquisas em Produtos Naturais do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (CPPN-INPA).

3.1. Materiais utilizados

Cromatografia em Coluna (CC) – Utilizaram-se colunas de vidro de tamanhos variados, dependendo das quantidades de amostras a serem fracionadas.

Suportes para Cromatografia em Coluna – Sílica gel 60 (35-70 mesh, 70-230 mesh, 230-400 mesh) da Merck; Sephadex LH-20 e celulose microcristalina Avicel (Merck).

Cromatografia em Camada Delgada (CCD) – Utilizaram-se cromatofolhas de alumínio com sílica gel 60, indicador de fluorescência F₂₅₄ e 0,2 mm de espessura da Merck. Os reveladores empregados foram radiação ultravioleta (254 e 365 nm) e vanilina sulfúrica.

Solventes – Nas análises cromatográficas empregaram-se solventes comerciais destilados no LQPN-INPA. Para a obtenção de espectros de RMN, utilizaram-se solventes deuterados.

3.2. Equipamentos

Evaporador rotativo –Yamato, modelo RE500, equipado com banho Yamato BM 200

Balança Analítica – marca Shimadzu, com capacidade de até 320 mg

Ponto de fusão – na obtenção do ponto de fusão, utilizou-se o aparelho da marca Fisatom, modelo 430D

Chapa de aquecimento - marca Fisatom, modelo 753A

Cromatógrafo Gasoso/Espectrômetro de Massas - Para análise do óleo essencial, utilizou-se equipamento da marca Shimadzu, QP-5000, nas seguintes condições: *Coluna capilar*: DB-5 (30m x 0,25mm x 0,25 μ m); *Injetor*: 240 °C; *Detector*: 230 °C; *Impacto de Elétrons*: 70 eV; *Gás de arraste*: He; *Fluxo*: 1,0 mL/min,; *Split*: 1/20; *Programa de Temperatura*: 60°C – 240°C, 3°C/minuto. *Volume de Injeção*: 1 μ L de solução (1 μ L óleo essencial/1mL acetato de etila).

Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear – Espectros obtidos em aparelho Bruker DRX-400 (400 MHz para RMN ^1H e 100 MHz para RMN ^{13}C) do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

3.3. Material Botânico

3.3.1. Coleta e identificação

Galhos de *Zanthoxylum djalma-batistae* (figura 2) e folhas de *Spathelia excelsa* (figura 3) foram coletados da Reserva Florestal Adolpho Ducke, situada no km 26 da Rodovia AM-010.

Os espécimens foram previamente identificados pelo professor Dr. José Rubens Pirani, do Departamento de Botânica da Universidade de São Paulo, durante a execução do Projeto Flora da Reserva Ducke.



Figura 2. Partes aéreas de *Z. djalma-batistae*



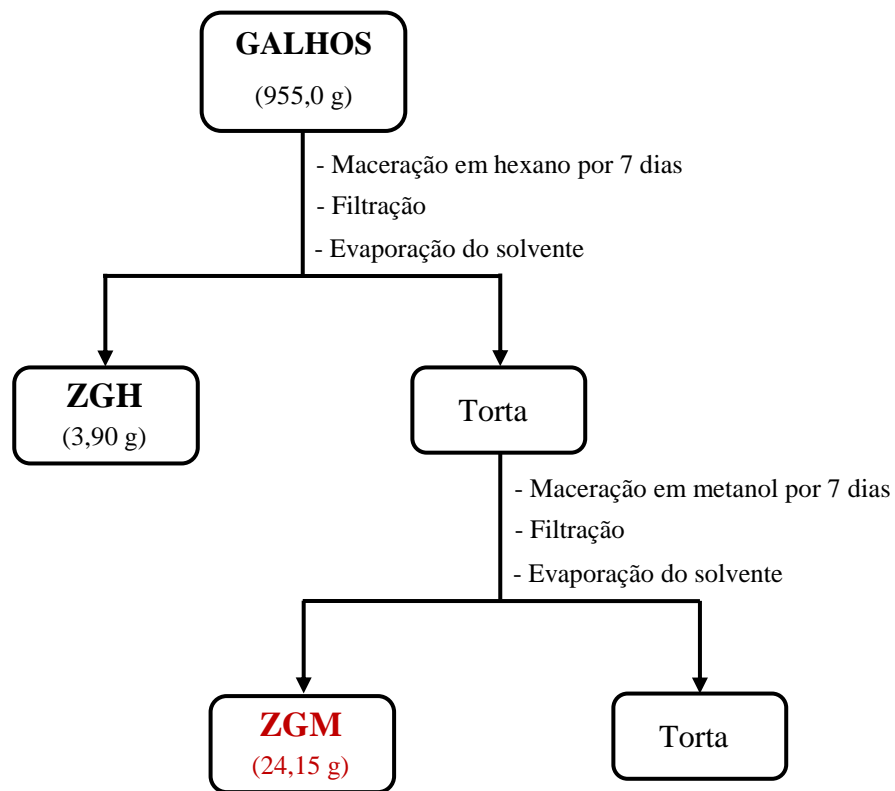
Figura 3. Folhas de *S. excelsa*

3.3.2. Processamento das amostras vegetais

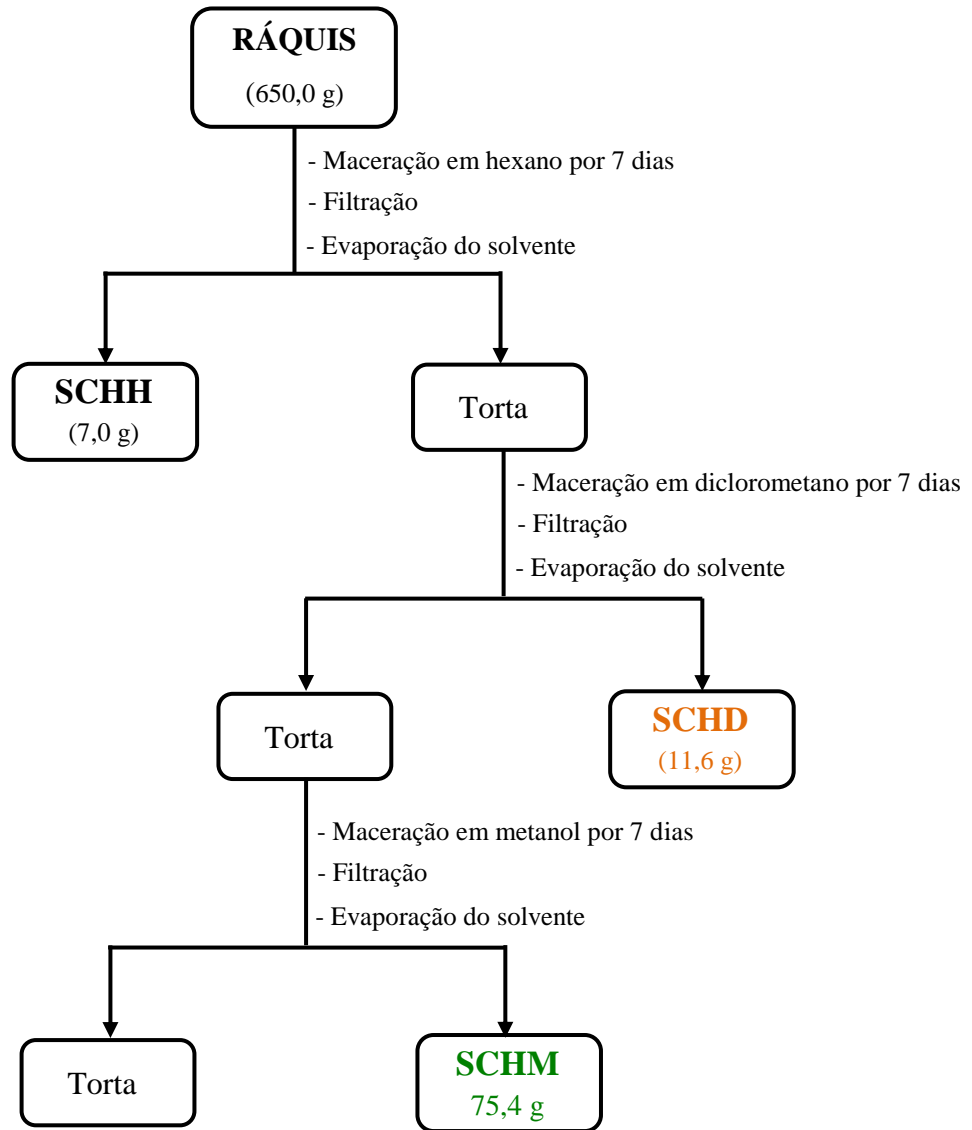
Os galhos de *Z. djalma-batistae*, após secagem em temperatura ambiente durante 7 dias, foram seccionados e posteriormente pulverizados em moinho de faca tipo *Willey*, para posterior obtenção dos extratos. Os ráquis foliares (destaque na figura 3) de *S. excelsa* foram secos em estufa de circulação de ar a 40 °C e pulverizados para posterior obtenção dos extratos brutos por meio de maceração e do óleo essencial por hidrodestilação.

3.3.3. Preparação dos extratos brutos

A extração do material foi efetuada por maceração em frasco tipo mariote, com extrações sucessivas em solventes de polaridade crescente, por um período de 7 dias em cada solvente. As soluções resultantes, após filtração, foram concentradas sob vácuo em evaporador rotativo, obtendo-se os extratos brutos, conforme esquemas 1 e 2.



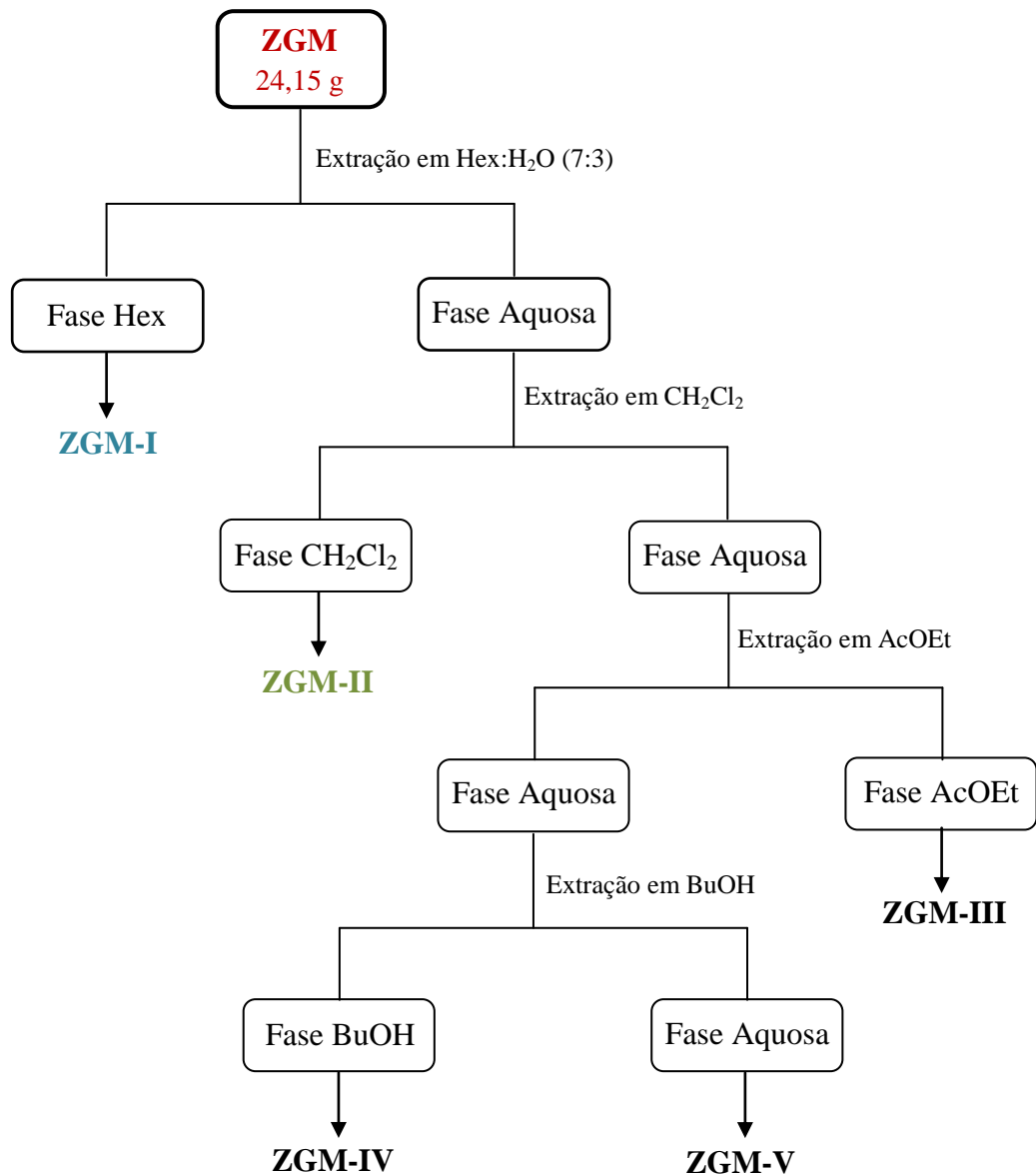
Esquema 1. Obtenção dos extratos de galhos de *Z. djalma-batistae*



Esquema 2. Obtenção dos extratos dos ráquis foliares de *S. excelsa*

3.4. Extratos de *Z. djalma-batistae*

A avaliação em CCD do extrato hexânico (**ZGH**) indicou não ser promissor para os estudos químicos devido à presença de material graxo. O extrato metanólico dos galhos (**ZGM**) foi então submetido à partição líquido-líquido, originando cinco fases, conforme mostra o esquema 3. Com base nas análises em CCD, as fases orgânicas ZGM-I e ZGM-II foram selecionadas para os fracionamentos cromatográficos.

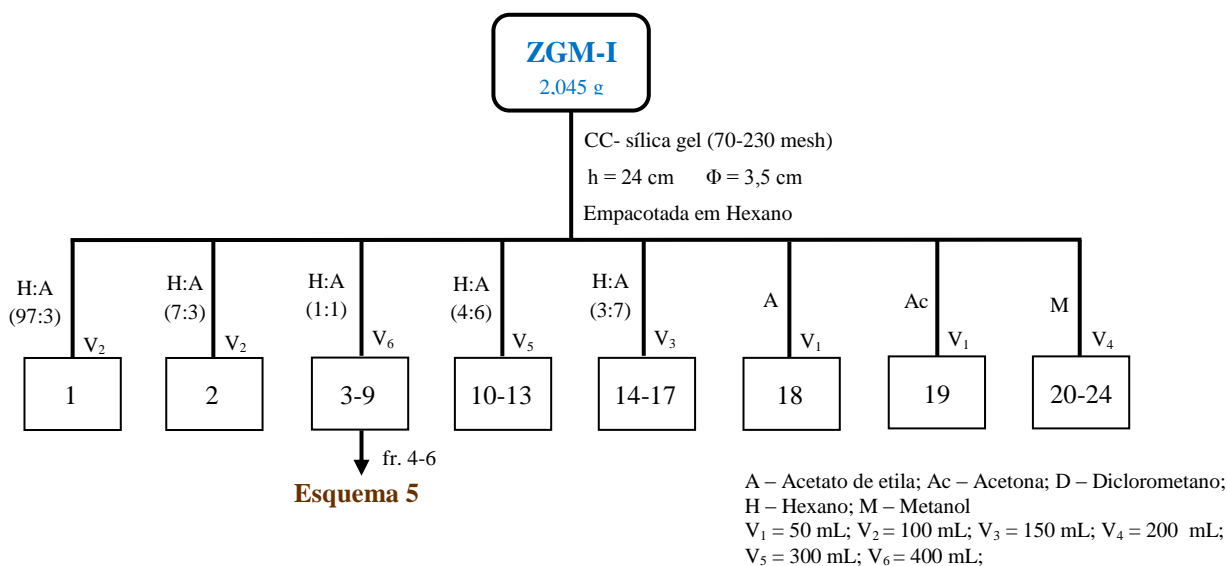


Esquema 3. Partição do extrato metanólico dos galhos de *Z. djalma-batistae*

3.4.1. Fracionamento cromatográfico da fase hexânica (ZGM-I)

A fase hexânica, conforme ilustra o esquema 4, foi fracionada em coluna de sílica gel (70-230 mesh), tipo filtrante, eluída em hexano:acetato de etila, acetato de etila, acetona e metanol, fornecendo 24 frações. Após análise por CCD, as frações semelhantes foram reunidas, pesadas e codificadas (tabela 29). As frações 4-6, ricas em pigmentos, foram submetidas a uma coluna de celulose, eluída em hexano, hexano:acetona e acetona, originando 19 subfrações (esquema 5). A subfração ZGM-I.4a apresentou material sólido e foi tratada com hexano seguido por metanol para purificação da substância codificada como **ZGM-I.4a2s**.

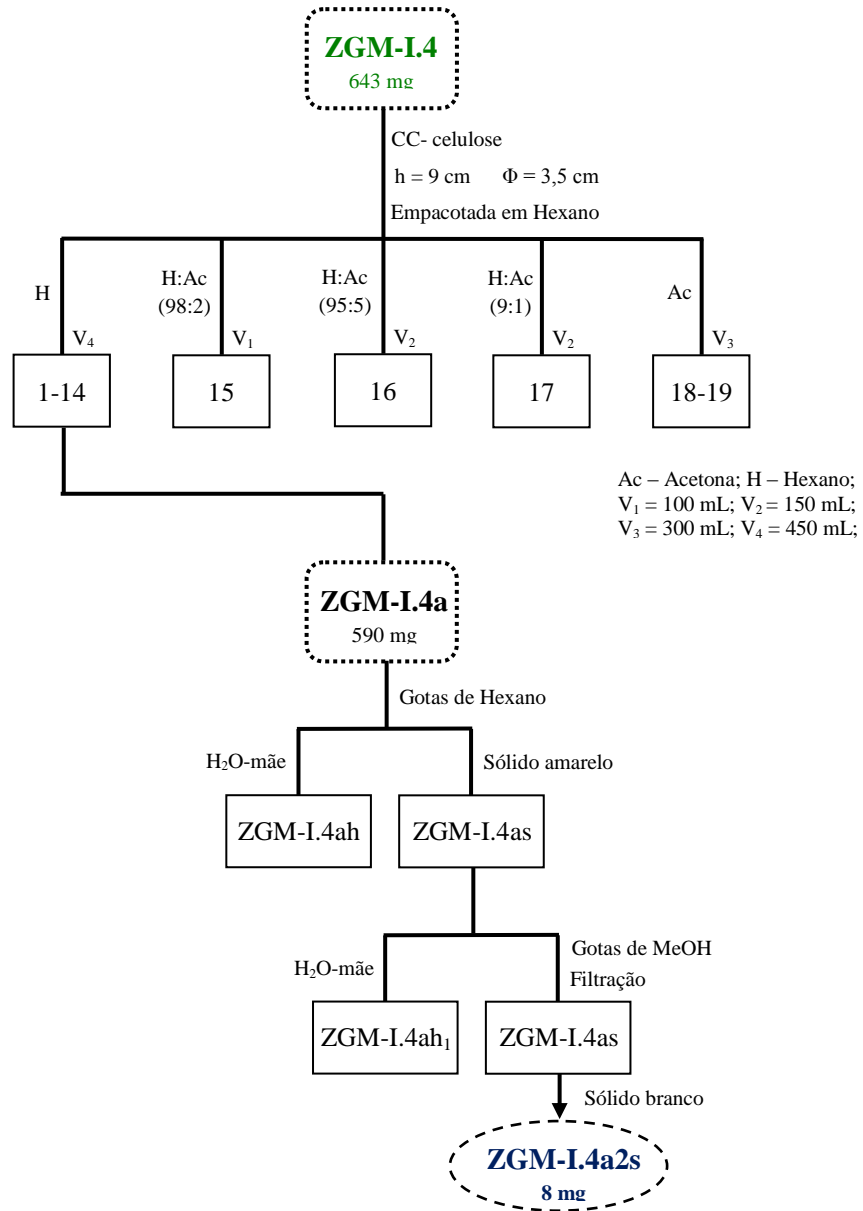
As demais frações foram descartadas por indicarem a presença de material graxo, pela presença de substâncias de baixa polaridade com pouca resolução em CCD ou pela insuficiência de massa.



Esquema 4. Fracionamento cromatográfico de ZGM-I

Tabela 29. Reunião das frações obtidas de ZGM-I

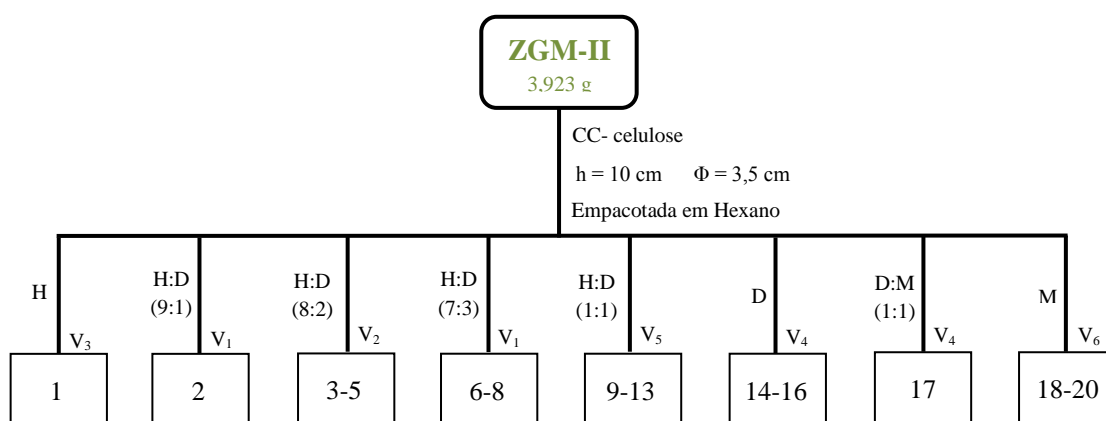
Frações Reunidas	Códigos	Massa (mg)
1-2	ZGM-I.1	24,5
3	ZGM- I.3	24,0
4-6	ZGM- I.4	643,0
7-8	ZGM- I.7	278,0
9-10	ZGM- I.9	119,0
11-12	ZGM- I.11	78,0
13-15	ZGM- I.13	274,0
16-18	ZGM- I.16	96,4
19	ZGM- I.19	29,5
20	ZGM- I.20	73,3
21-24	ZGM- I.21	452,5



Esquema 5. Filtração em celulose de ZGM-I.4 e obtenção de **ZGM-I.4a2s**

3.4.2. Fracionamento cromatográfico da fase diclorometano (ZGM-II)

A fase ZGM-II foi submetida à filtração em coluna de celulose, eluída em hexano, gradientes de hexano e diclorometano (10 a 50%) e finalizada com metanol (esquema 6). As frações obtidas foram reunidas com base em CCD, conforme tabela 30.



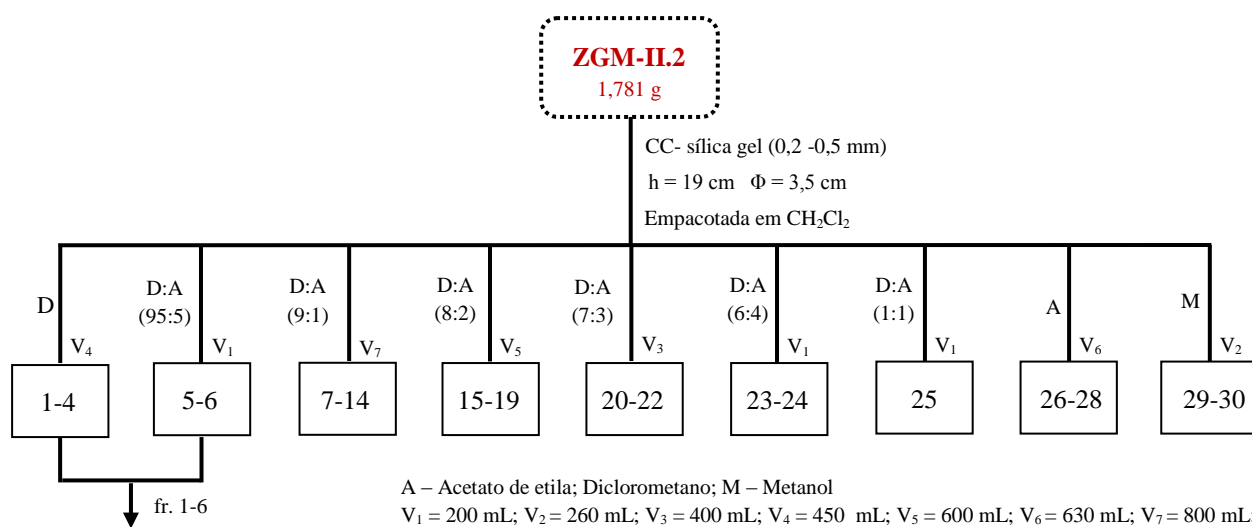
Esquema 6. Filtração em celulose de ZGM-II

D – Diclorometano; H – Hexano; M – Metanol
V₁ = 100 mL; V₂ = 110 mL; V₃ = 150 mL;
V₄ = 200 mL; V₅ = 300 mL; V₆ = 450 mL;

Tabela 30. Reunião das frações obtidas de ZGM-II

Frações Reunidas	Códigos	Massa (g)
1-6	ZGM-II.1	1,530
7-17	ZGM- II.2	1,781
18-20	ZGM- II.3	0,590

A fração ZGM-II.1 foi submetida a uma filtração em Sephadex LH-20, porém os resultados obtidos com a mesma não foram satisfatórios. A fração ZGM-II.2, após fracionamento em coluna de sílica gel (esquema 7), forneceu 30 frações que foram reunidas após CCD. Os códigos da reunião e suas massas estão listados na tabela 31.



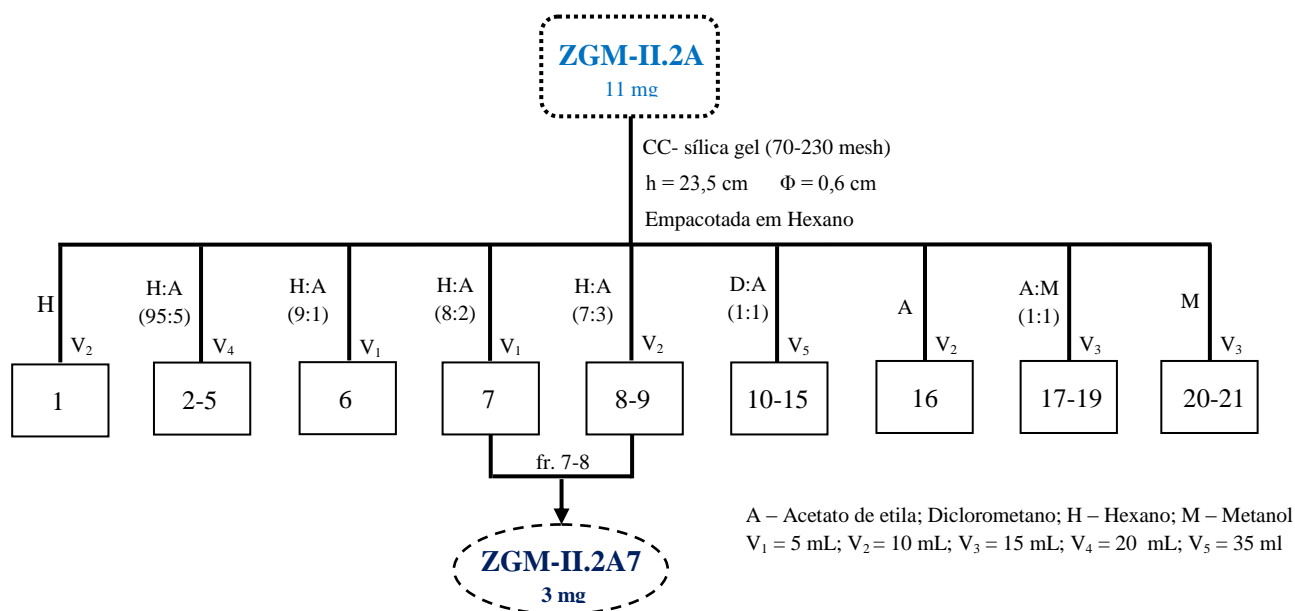
Esquema 8

Esquema 7. Fracionamento cromatográfico de ZGM-II.2

Tabela 31. Reunião das frações obtidas de ZGM-II.2

Frações reunidas	Códigos	Massa (mg)
1-6	ZGM-II.2A	11,0
7-15	ZGM- II.2B	81,0
16-19	ZGM- II.2C	138,0
20-30	ZGM- II.2D	500,0

O fracionamento da subfração ZGM-II.2A resultou em 21 novas frações, conforme esquema 8. As frações 7-8 (**ZGM-II.2A7**) foram reunidas por apresentarem um sólido branco, que por CCD mostrou-se com as mesmas características do sólido anteriormente isolado na fase hexânica e codificado como **ZGM-I.4a2s**.



Esquema 8. Fracionamento cromatográfico de ZGM-II.2A

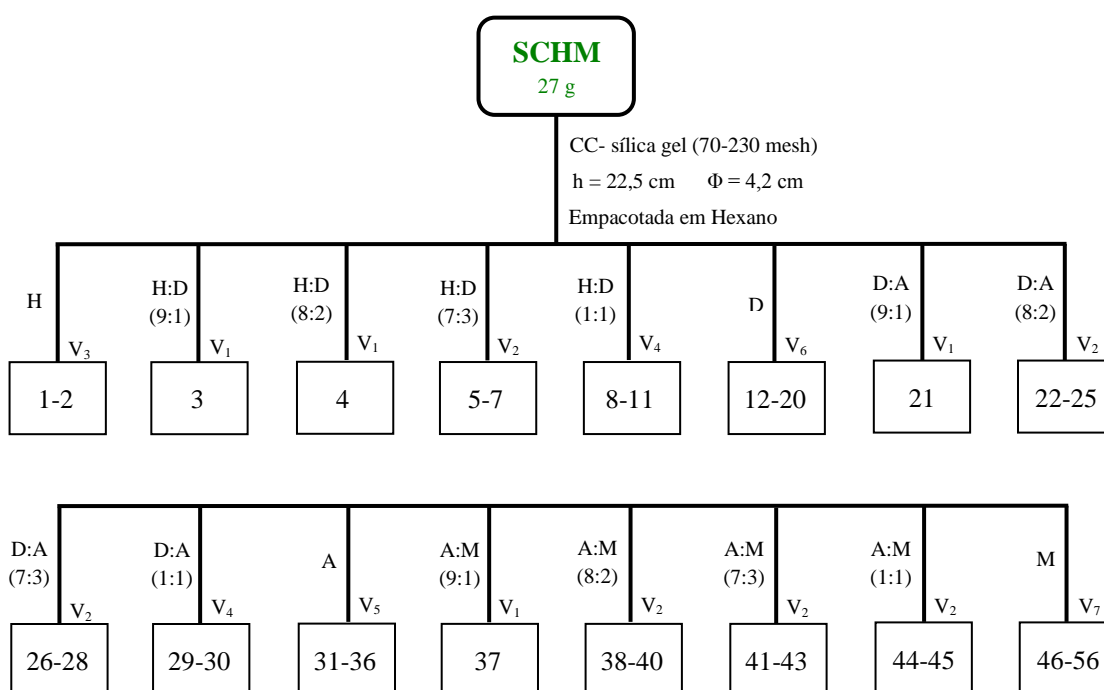
As subfrações ZGM-II.2B, ZGM-II.2C e ZGM-II.2D foram submetidas a novos fracionamentos em colunas de sílica gel e celulose, no entanto, os resultados obtidos não foram satisfatórios e o material foi descartado.

3.5. Extratos de *S. excelsa*

Os extratos dos ráquis foliares foram inicialmente analisados em CCD e os extratos obtidos em hexano (SCHH) e diclorometano (SCHD) mostraram-se similares, no entanto, o fracionamento cromatográfico foi iniciado pelo extrato metanólico (SCHM).

3.5.1. Fracionamento cromatográfico do extrato metanólico (SCHM)

O extrato metanólico (SCHM) foi fracionado em coluna sílica gel (tipo filtrante), eluída em hexano, gradientes de hexano e CH₂Cl₂ (10-50%), CH₂Cl₂, gradientes de CH₂Cl₂ e AcOEt (10-50%), AcOEt, gradientes de AcOEt e MeOH (10-50%) e finalizada em metanol, resultando em 56 fres (esquema 9, tabela 32) das quais apenas a subfr SCHM-43 foi refracionada.



A – Acetato de etila; D – Diclorometano; H – Hexano; M – Metanol
V₁ = 100 mL; V₂ = 200 mL; V₃ = 250 mL; V₄ = 300 mL;
V₅ = 500 mL; V₆ = 600 mL; V₇ = 700 mL;

Esquema 9. Fracionamento cromatográfico de SCHM

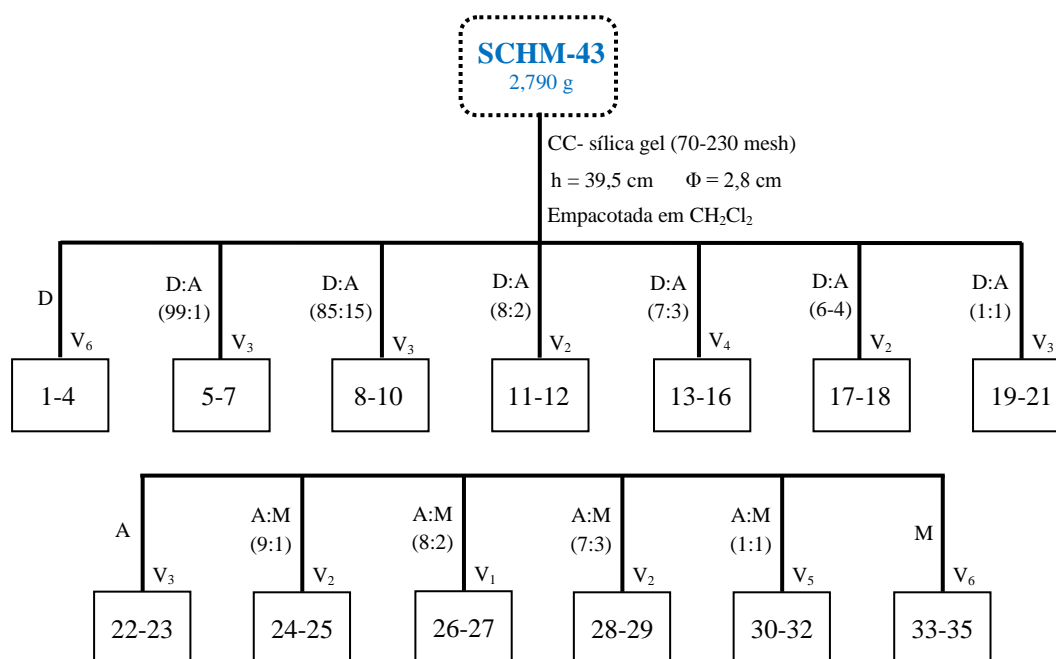
Tabela 32. Reunião das frações de SCHM

Frações	Códigos	Massa (mg)
1-8	SCHM-1	6,0
9-12	SCHM-9	24,0
13-15	SCHM-13	2,0
16-17	SCHM-16	7,0
18	SCHM-18	6,0
19-21	SCHM-19	7,0
22-24	SCHM-22	3,0
25-26	SCHM-25	56,0
27	SCHM-27	130,0
28-33	SCHM-28	120,0
34-39	SCHM-34	11,0
40	SCHM-40	30,0
41-42	SCHM-41	25,0
43-47	SCHM-43	2790,0
48	SCHM-48	5625,0
49-51	SCHM-49	1980,0
52-56	SCHM-52	1775,0

3.5.1.2. Fracionamento da fração SCHM-43

A fração SCHM-43 foi submetida aos fracionamentos experimentais apresentados no esquema 10, fornecendo 35 subfrações, as quais foram reunidas com base em CCD (tabela 33). Destas, apenas as subfrações 11-14 (SCHM-43.11) e 27-29 (SCHM-43.27) foram submetidas a novos fracionamentos.

O fracionamento em coluna de sílica gel de SCHM-43.11 (esquema 11, tabela 34) resultou em 61 novas frações, e a partir do fracionamento cromatográfico das frações 41-49 (esquema 12) foi possível o isolamento de **SCHM-43.11.41.7** (14 mg) e **SCHM-43.11.41.14** (5 mg).

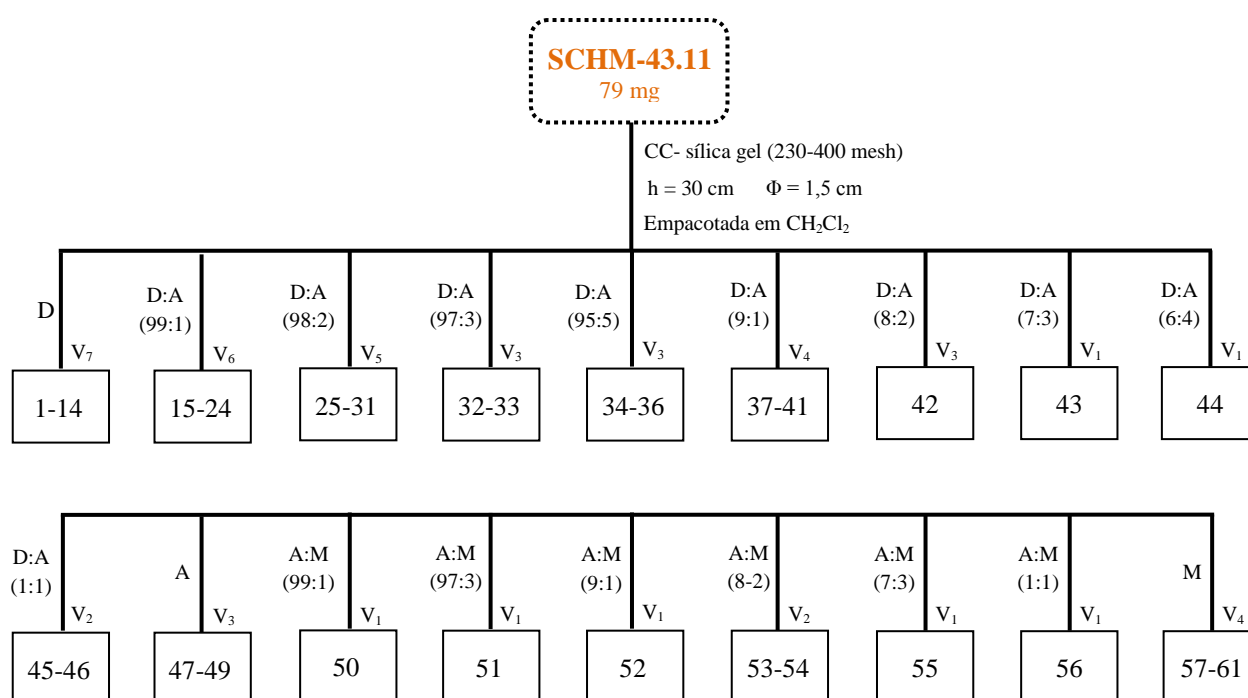


Esquema 10. Fracionamento cromatográfico de SCHM-43

A – Acetato de etila; D – Diclorometano; M – Metanol
V₁ = 100 mL; V₂ = 150 mL; V₃ = 200 mL; V₄ = 250 mL;
V₅ = 300 mL; V₆ = 400 mL;

Tabela 33. Reunião das frações de SCHM-43

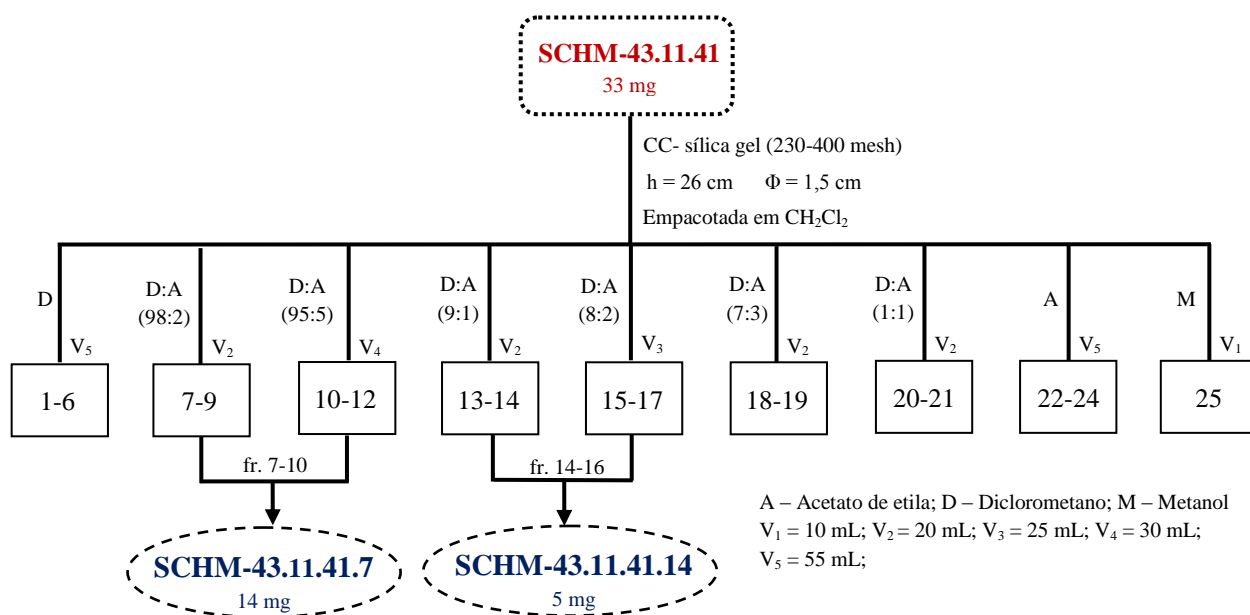
Frações Reunidas	Códigos	Massa (mg)
1-8	SCHM-43.1	27,0
9	SCHM-43.9	5,0
10	SCHM-43.10	8,0
11-14	SCHM-43.11	79,0
15-18	SCHM-43.15	26,0
19-23	SCHM-43.19	41,0
24-26	SCHM-43.24	130,0
27-29	SCHM-43.27	1167,0
30-31	SCHM-43.30	764,0
32-35	SCHM-43.32	126,0

**Esquema 11.** Fracionamento cromatográfico de SCHM-43.11

A – Acetato de etila; D – Diclorometano; M – Metanol
 $V_1 = 10$ mL; $V_2 = 20$ mL; $V_3 = 25$ mL; $V_4 = 50$ mL;
 $V_5 = 75$ mL; $V_6 = 100$ mL;

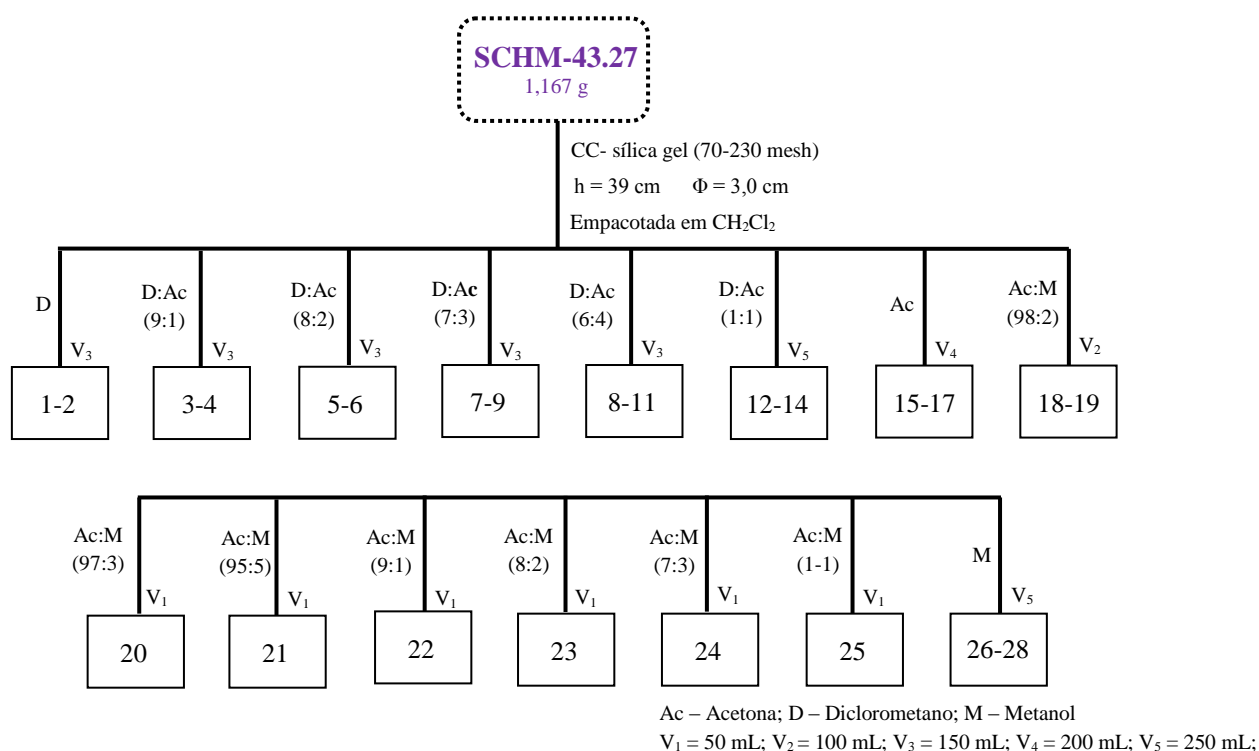
Tabela 34. Reunião das frações de SCHM-43.11

Frações Reunidas	Códigos	Massa (mg)
1-10	SCHM-43.11.1	-----
11-20	SCHM-43.11.11	3,0 mg
21-38	SCHM-43.11.21	2,0 mg
39-40	SCHM-43.11.39	-----
41-49	SCHM-43.11.41	33,0 mg
50-60	SCHM-43.11.50	13,0 mg
61	SCHM-43.11.61	16,0 mg



Esquema 12. Fracionamento cromatográfico de SCHM-43.11.41

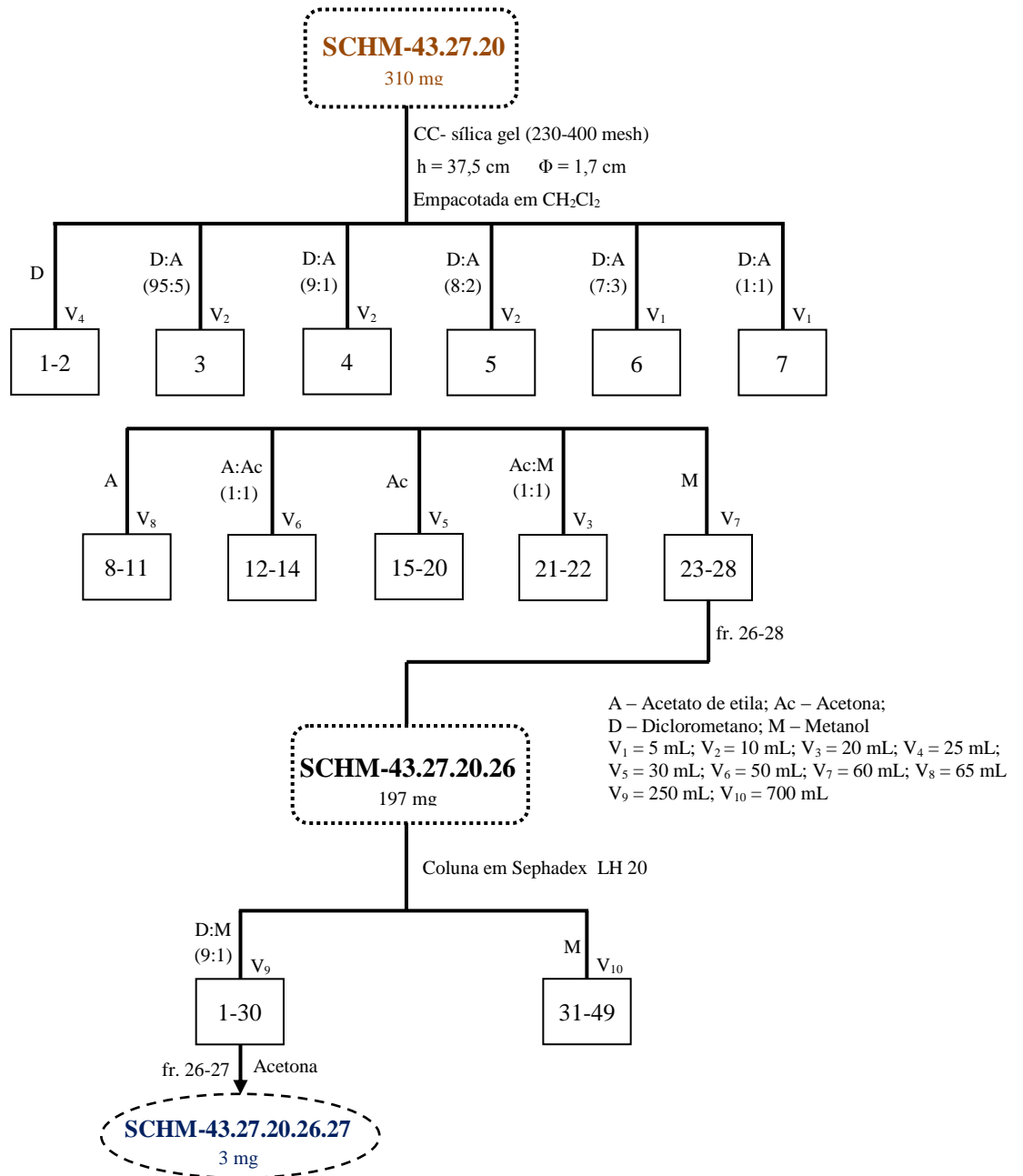
A subfração SCHM-43.27, após coluna de sílica gel eluída em CH_2Cl_2 , gradientes de CH_2Cl_2 :Acetona, Acetona, gradientes de Acetona:MeOH e MeOH, originou 28 novas subfrações (esquema 13) que foram reunidas conforme tabela 35. A partir da subfração SCHM-43.27.20, obteve-se o isolamento de **SCHM-43.27.20.26.27** (esquema 14).



Esquema 13. Fracionamento cromatográfico de SCHM-43.27

Tabela 35. Reunião das frações de SCHM-43.27

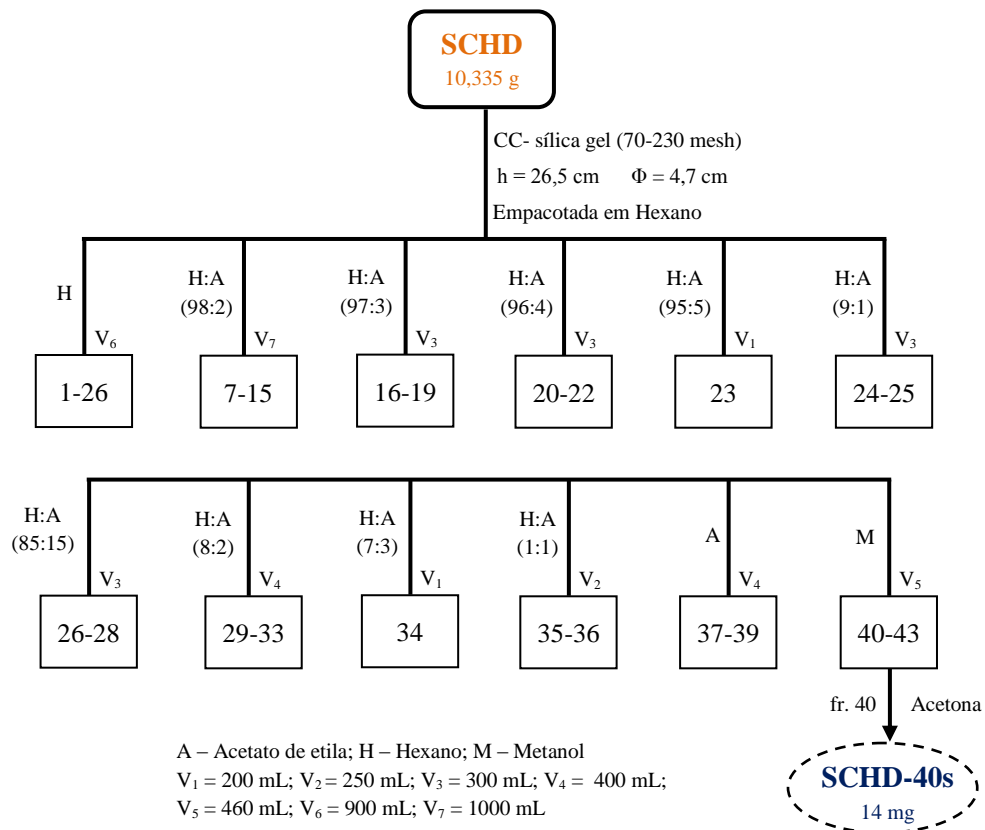
Frações Reunidas	Códigos	Massa (mg)
1-4	SCHM-43.27.1	10,0
5-6	SCHM-43.27.5	10,0
7-10	SCHM-43.27.7	8,0
11-13	SCHM-43.27.11	12,0
14-16	SCHM-43.27.14	20,0
17-19	SCHM-43.27.17	40,0
20-26	SCHM-43.27.20	310,0
27	SCHM-43.27.27	5,0
28	SCHM-43.27.28	8,0



Esquema 14. Fracionamento cromatográfico de SCHM-43.27.20

3.5.2. Fracionamento cromatográfico do extrato diclorometânico (SCHD)

O extrato diclorometânico foi submetido a uma coluna de sílica gel (tipo filtrante), eluída em hexano, hexano:acetato de etila (em ordem crescente de polaridade), acetato de etila e metanol, originando 43 frações, segundo o esquema 15. Na fração SCHD-40 observou-se a presença de sólido em grande quantidade e este foi purificado acrescentando gotas de acetona e retirando a água mãe impura com auxílio de pipeta Pasteur.



Esquema 15. Fracionamento cromatográfico de SCHD

3.5.3. Obtenção dos óleos essenciais

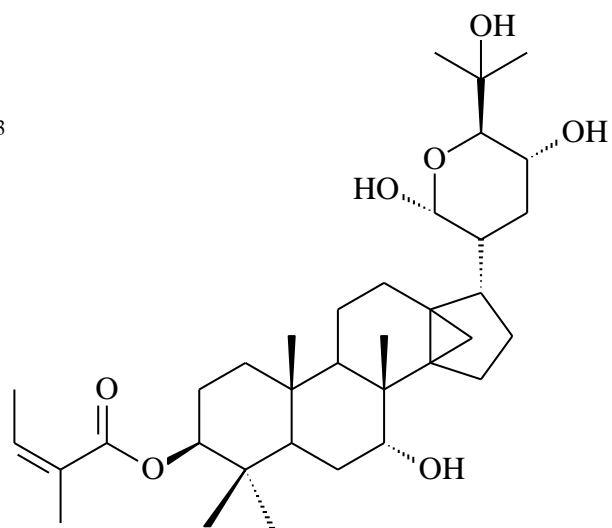
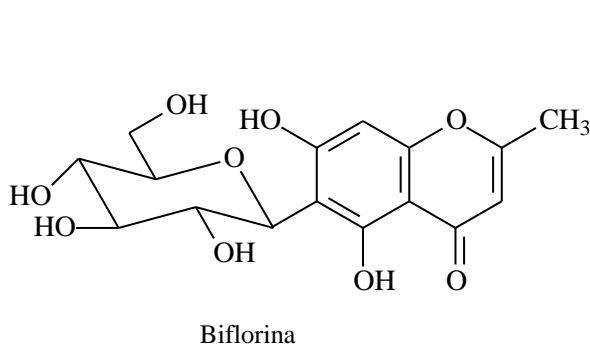
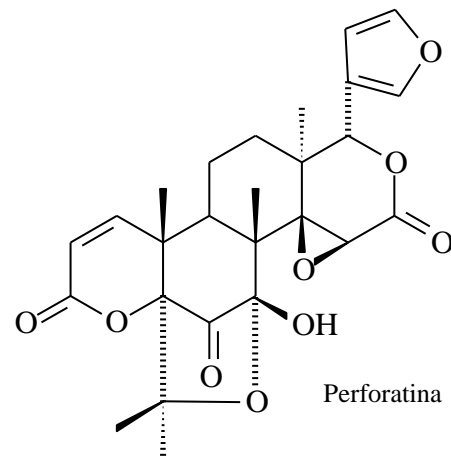
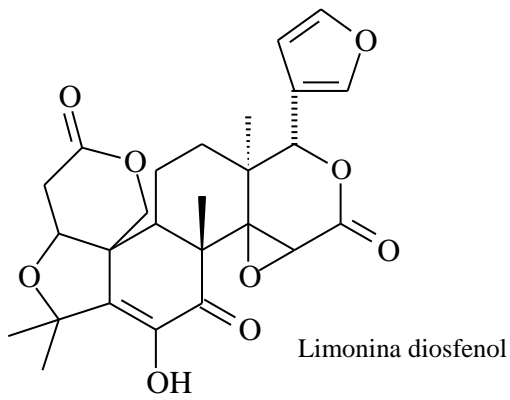
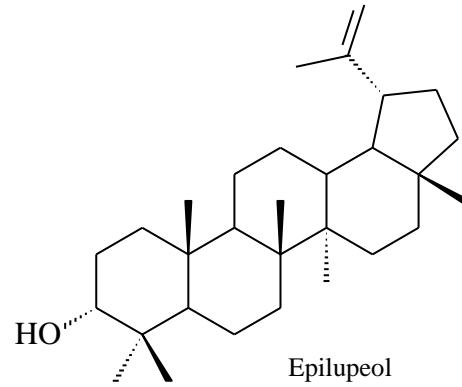
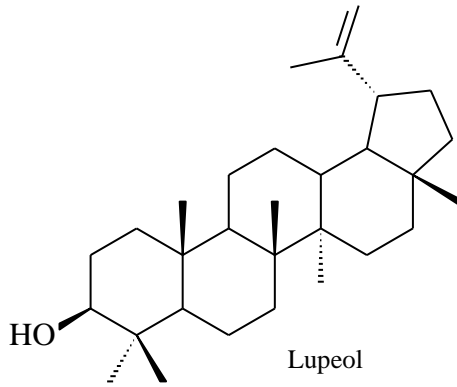
O óleo essencial de ráquis foliares foi obtido através de extração por hidrodestilação em Clevenger, por um período aproximado de 4 horas. Ao final da extração, o volume de óleo essencial obtido foi medido para o cálculo do rendimento e o óleo foi submetido à análise por CG/EM.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{volume de óleo obtido (mL)} \times 100}{\text{material de partida (g)}}$$

A identificação das substâncias foi efetuada através da comparação dos seus espectros de massas com o banco de dados do sistema CG/EM (Nist. 62 lib.) e literatura (MCLAFFERTY & STAUFFER, 1989) e índice de retenção (ADAMS, 1995). Os índices de retenção (IR) das substâncias foram obtidos através da co-injeção da amostra com uma série homóloga de n-alcanos (C₉H₂₀ - C₂₅H₅₂, Sigma - Aldrich, 99%) no seguinte programa de temperatura: 60°C - 240°C, 3°C/min. (ADAMS, 1995), aplicando-se a equação de Van den Dool e Kratz (VAN DEN DOOL & KRATZ, 1963).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Estruturas das substâncias isoladas



4.2. Identificação das substâncias isoladas de *Z. djalma-batistae*

4.2.1. Identificação de ZGM-I.4a2s

As substâncias **ZGM-I.4a2s** e **ZGM-II.2A7**, isoladas do extrato metanólico dos galhos (esquemas 5 e 8) apresentaram-se como sólido branco e em análise por CCD mostraram o mesmo Rf, com mancha violeta após revelação em vanilina sulfúrica. A caracterização desta substância foi realizada através das técnicas de RMN de ^1H e ^{13}C obtidas com amostra de **ZGM-I.4a2s**.

No espectro de RMN de ^1H (figura 4), observou-se claramente a presença de 7 metilas na região entre δ 0,76 e 1,03, sugerindo uma substância pertencente à classe dos triterpenos, cujo tipo foi definido através dos sinais referentes aos hidrogênios olefínicos (H-29) como dois singletos largos em δ 4,69 e 4,57, que são característicos de triterpenos com esqueleto lupano. O sinal de hidrogênio carbinólico em δ 3,19 (*dd*, 11,2 e 5,0 Hz) definiu a substituição em C-3 por um grupo hidroxila, que foi disposta em β devido a magnitude das constantes de acoplamento do hidrogênio carbinólico (H-3). O espectro de RMN de ^{13}C (figuras 5 e 6) mostrou os sinais característicos do metileno terminal em δ 151,2 e 109,3. O sinal em δ 79,0 foi atribuído ao carbono carbinólico, na posição 3.

A comparação dos demais sinais com os da literatura (CURSINO et al., 2009; SOUSA et al., 2001) foram compatíveis com o triterpeno lupeol. No entanto, o deslocamento do carbono em δ 76,7, sinal com menor intensidade, associado com o deslocamento no espectro de RMN de ^1H em δ 3,64 foram indicativos da presença do epímero epilupeol. Outros deslocamentos de carbonos (tabela 36) foram observados para o epímero do lupeol como δ 152,9; 31,9 e 48,0 atribuídos a C-20, C-1 e C-5, respectivamente. Desta forma, os dados de RMN de ^1H e ^{13}C sugerem a identidade de **ZGM-I.4a2s** como uma mistura epimérica de lupeol e epilupeol.

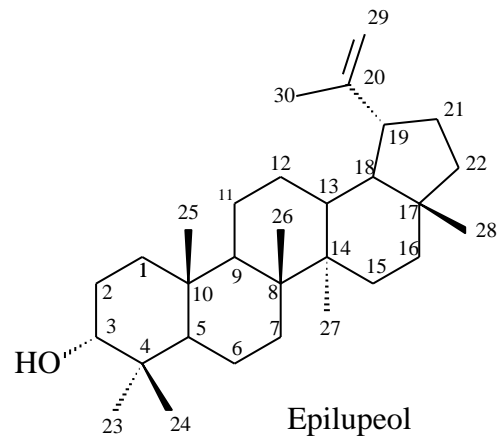
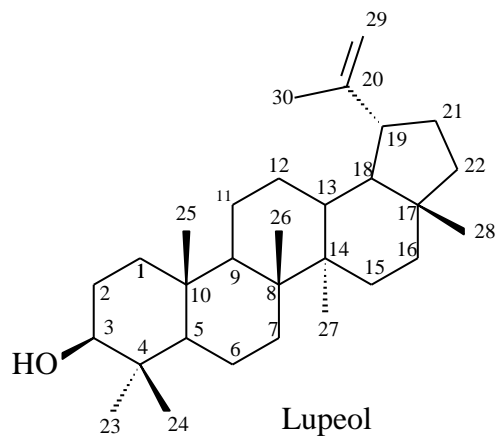


Tabela 36. Dados de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) de lupeol e epilupeol

C	Lupeol	Epilupeol
1	38,7	31,9
2	27,4	24,7
3	79,0	76,0
4	38,9	38,7
5	55,3	48,0
6	18,3	19,3
7	34,3	34,3
8	40,8	40,8
9	50,5	50,5
10	37,2	37,2
11	20,9	20,9
12	25,2	24,7
13	38,1	38,1
14	42,8	43,0
15	27,4	28,0
16	35,6	35,6
17	43,0	43,0
18	48,3	48,3
19	48,0	48,0
20	151,2	152,9
21	29,9	29,9
22	40,0	40,0
23	28,0	28,0
24	15,4	22,7
25	16,1	16,1
26	16,0	16,1
27	14,1	14,6
28	18,0	18,0
29	109,3	109,3
30	19,3	19,3

```

Current Data Parameters
NAME      DaPaz_ZGM14a25
EXPNO    1
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20060526
Time     18:20
INSTRUM spect
PROBHD   5 mm BBI 1H/19
PULPROG zg
ID       65536
SOLVENT CDCl3
NS       16
DS       0
SWH      5144.033 Hz
FIDRES  0.078492 Hz
AQ       6.3701491 sec
RG       322.5
DM       97.200 usec
DE       6.00 usec
TE       303.0 K
D1       1.00000000 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1     1H
P1       8.50 usec
PL1     0.00 dB
SFO1    400.2122373 MHz

F2 - Processing parameters
SI       65536
SF       400.2100122 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       0.00 Hz
GB       0
PC       1.00

ID NMR plot parameters
CX       20.00 cm
F1P     7.783 ppm
F1       3115.03 Hz
F2P     -0.286 ppm
F2       -118.36 Hz
PRNCH   0.40396 ppm/cm
HZCM    161.66960 Hz/cm
    
```

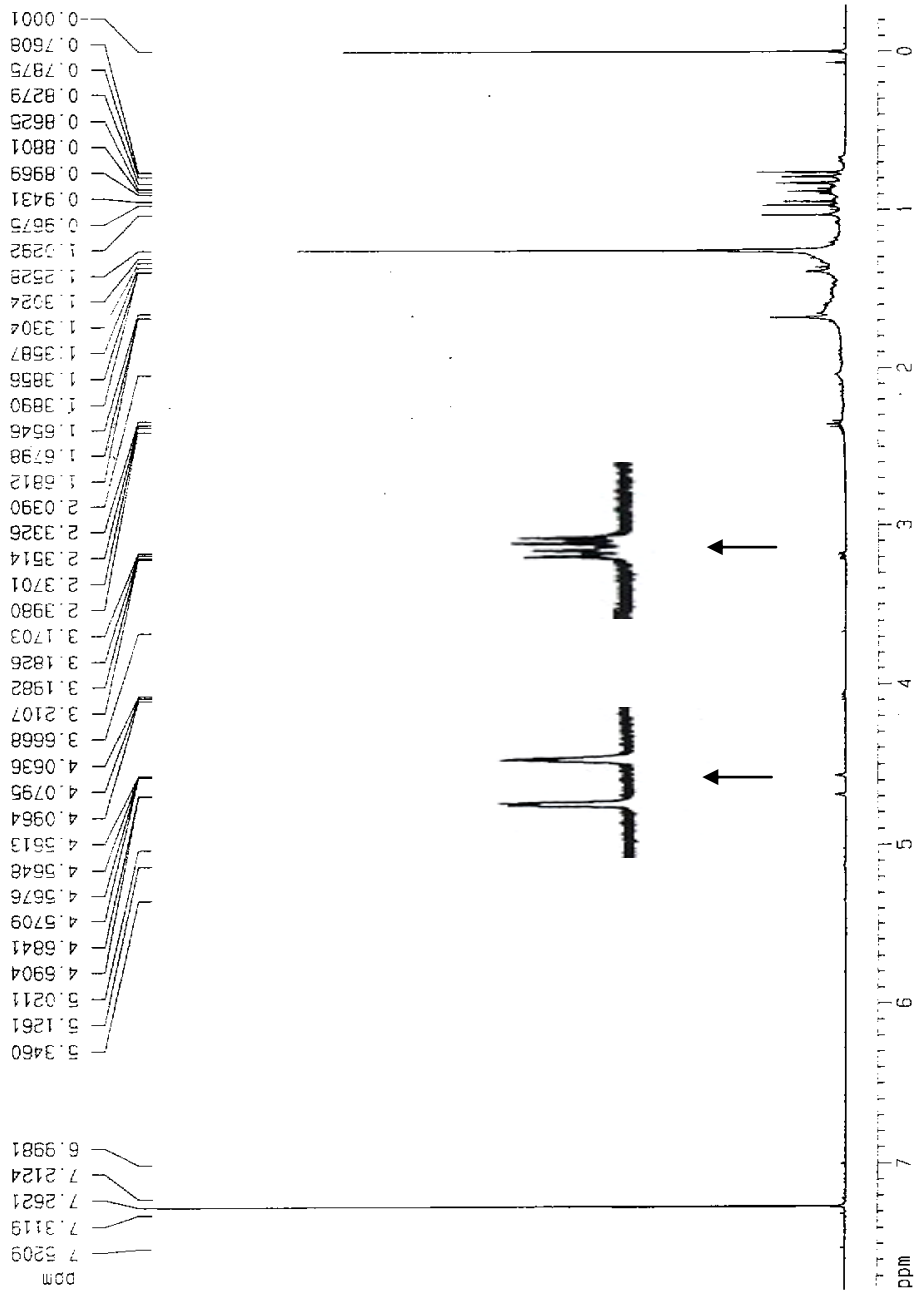


Figura 4. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) de ZGM-I.4a25

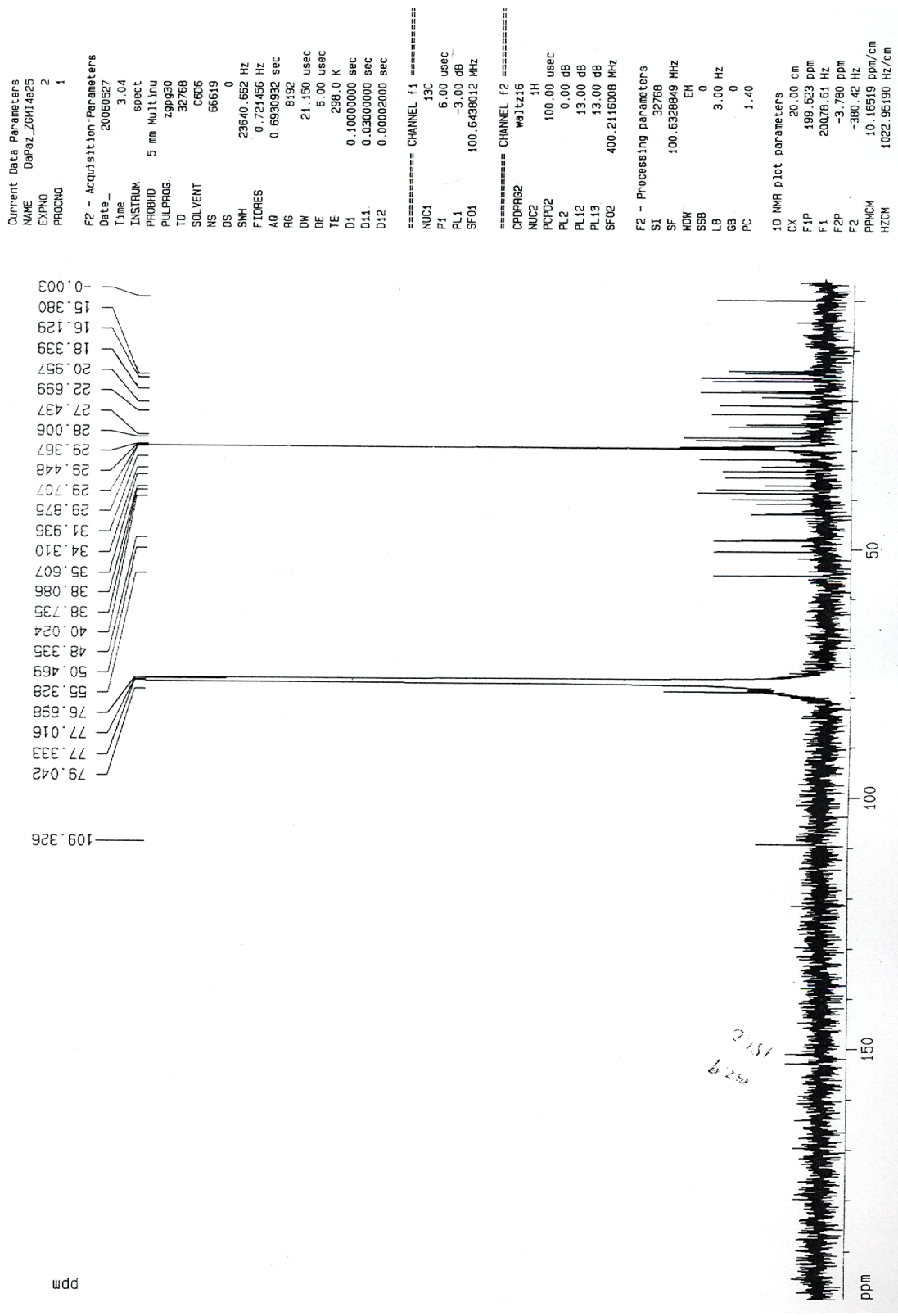


Figura 5. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) de ZGM-I.4a2s

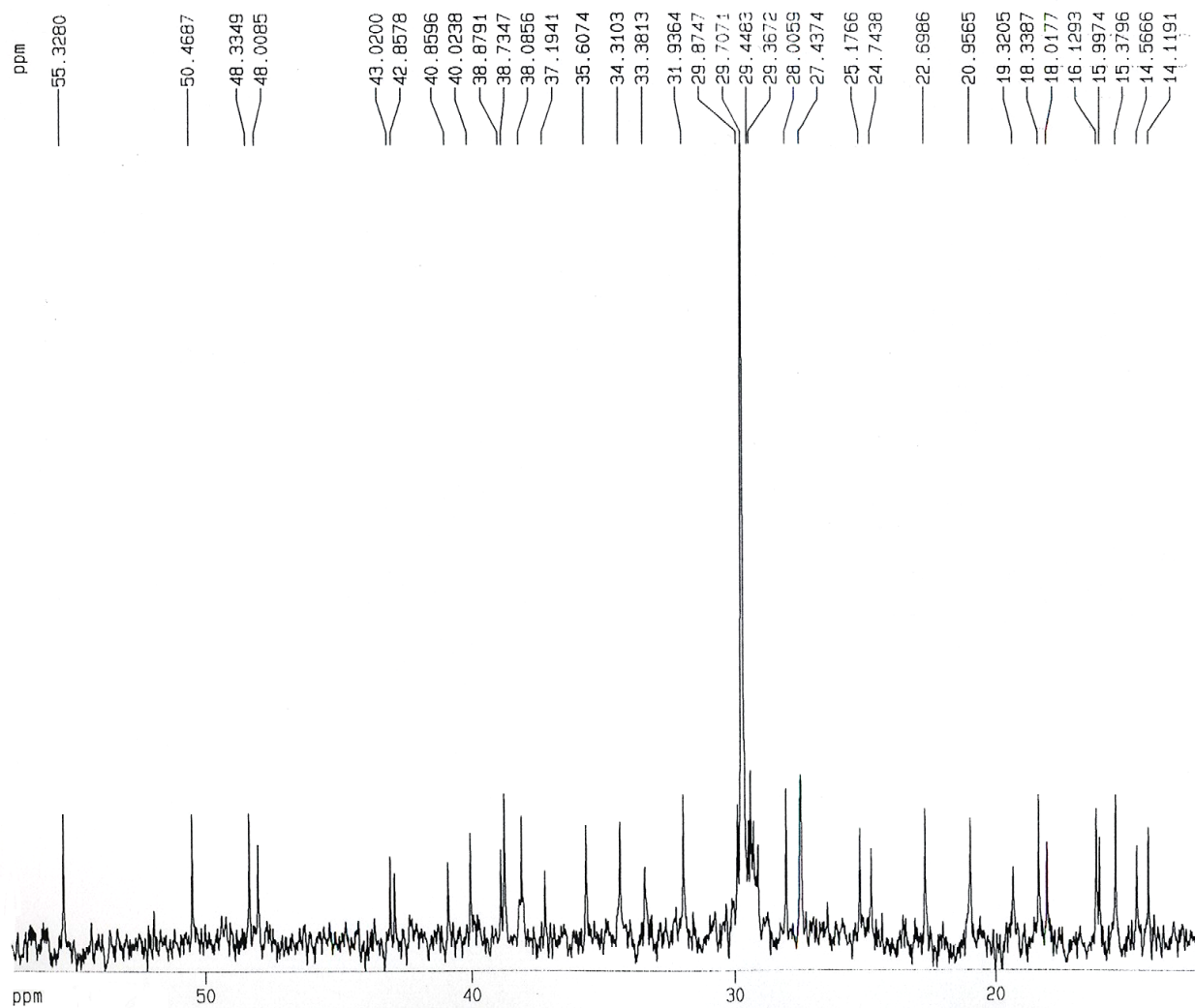


Figura 6. Expansão da região de δ 55,3 – 14,1 no espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) de **ZGM-I.4a2s**

4.3. Identificação das substâncias isoladas de *S.excelsa*

4.3.1. Identificação da substância SCHM-43.11.41.7

O espectro de RMN de ^1H (figura 7) da substância codificada como **SCHM-43.11.41.7** mostrou a presença de duplos dubletos em δ 7,41 (H-21) e 6,34 (H-22) além de um sinal em δ 7,40 como tripleto largo (H-23), referentes aos hidrogênios característicos do anel furano. Os singletos em δ 5,44 referente a H-17 e δ 4,13 referente a H-15 são coerentes para limonóide com anel 14,15-epóxi *D* lactona. A presença de apenas quatro grupos metílicos sugere limonóide relacionado à limonina, devido a oxigenação em C-19 e a formação do sistema de anéis A e A'. O sinal em δ 4,65 foi atribuído a H-19 e os sinais dos demais hidrogênios foram atribuídos conforme mostra a tabela 37. No espectro de RMN de ^{13}C (figura 8) verificou-se a presença de 26 átomos de carbono, sendo os sinais de deslocamentos de carbonilas observados em δ 169,1 e 166,4 (lactonas do anel A e D, respectivamente) e em δ 195,2 atribuído à cetona presente em C-7. O grupo metilenoxi é verificado em δ 68,6.

A partir dos dados espectrais obtidos e comparação com os dados da literatura (LIMA, 2000; NAKATANI et al., 1988), verificou-se que **SCHM-43.11.41.7** trata-se da limonina diosfenol, um limonóide previamente isolado em *Evodia glauca* e em folhas de *Spathelia excelsa*. Ressalta-se que a ausência de hidrogênio em C-5 no espectro de RMN de ^1H e a presença da dupla ligação no espectro de RMN de ^{13}C em δ 140,1 e 139,5 caracterizaram o diosfenol.

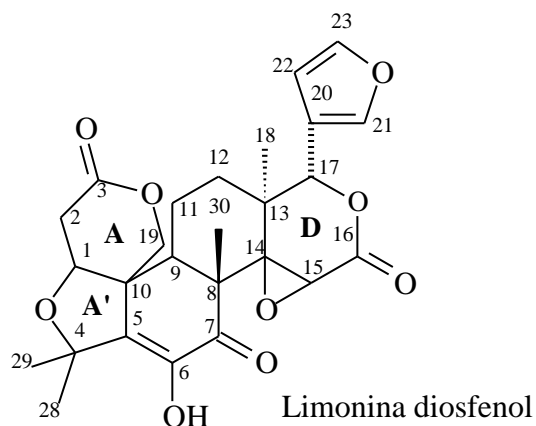


Tabela 37. Dados de RMN de ^1H e ^{13}C da substância **SCHM-43.11.41.7**

Posição	RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3)	RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3)
1	4,09 (<i>tl</i>)	79,2
2	2,98 (<i>dd</i> ; 18,0 e 2,8 Hz) 2,85 (<i>dd</i> ; 18,0 e 4,4 Hz)	34,8
3		169,1
4		81,8
5		140,2
6		139,4
7		195,2
8		46,8
9	2,68 (<i>dd</i> , 12,8 e 2,0 Hz)	46,4
10		48,4
11	1,86-1,80 (<i>m</i>)	20,6
12	1,72-1,69 (<i>m</i>)	31,7
13		37,4
14		65,3
15	4,13 (<i>s</i>)	52,1
16		166,4
17	5,44 (<i>s</i>)	77,7
18	1,05 (<i>s</i>)	20,5
19	4,65 (<i>m</i>)	68,6
20		119,8
21	7,41 (<i>dd</i> ; 1,6 e 0,8 Hz)	141,1
22	6,34 (<i>dd</i> , 2,0 e 0,8 Hz)	109,6
23	7,40 (<i>tl</i> , 1,6 Hz)	143,3
28	1,50 (<i>s</i>)	25,2
29	1,55 (<i>m</i>)	25,7
30	1,16 (<i>s</i>)	18,1
<u>OH</u>	6,26 (<i>sl</i>)	

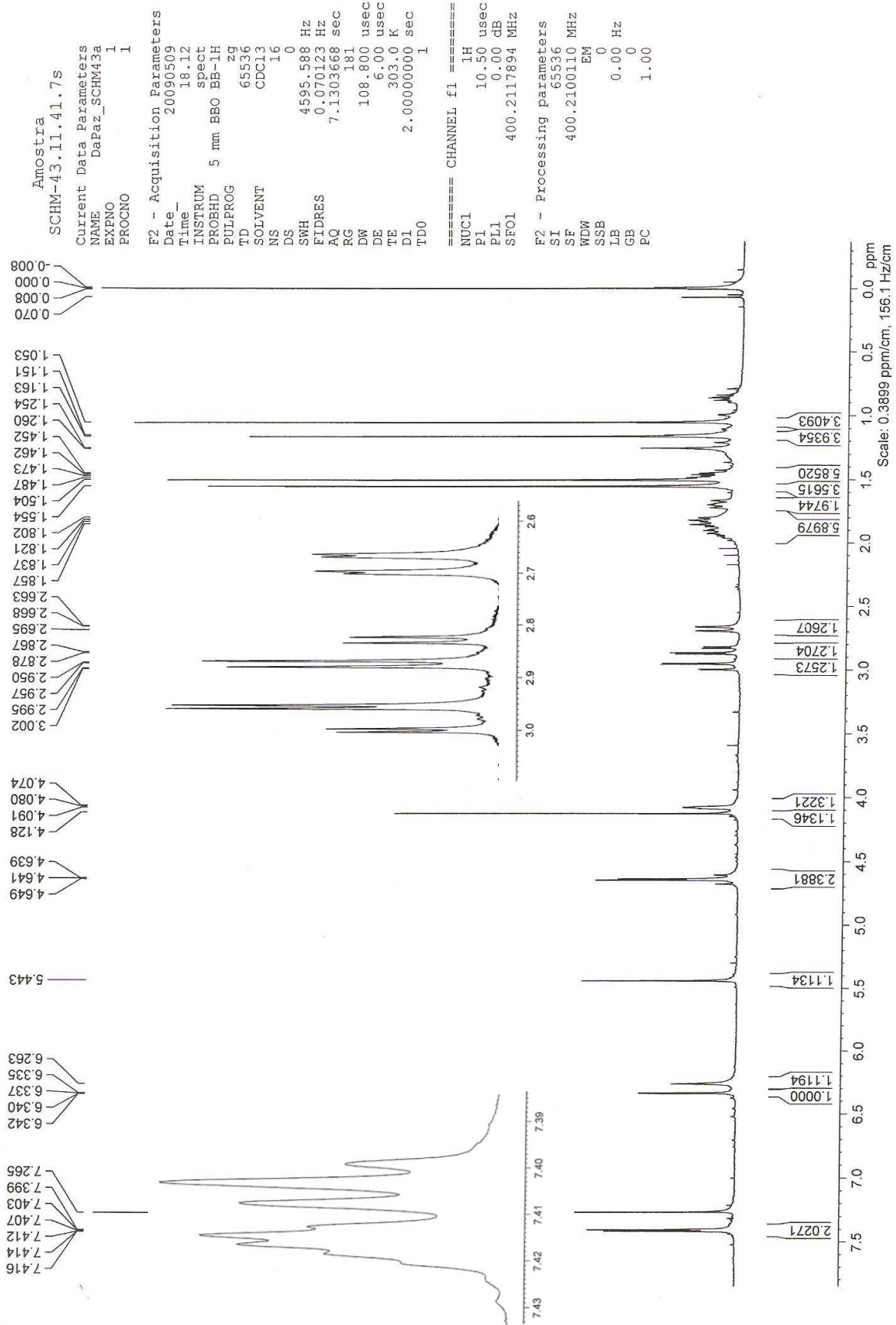


Figura 7. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) de SCHM-43.11.41.7

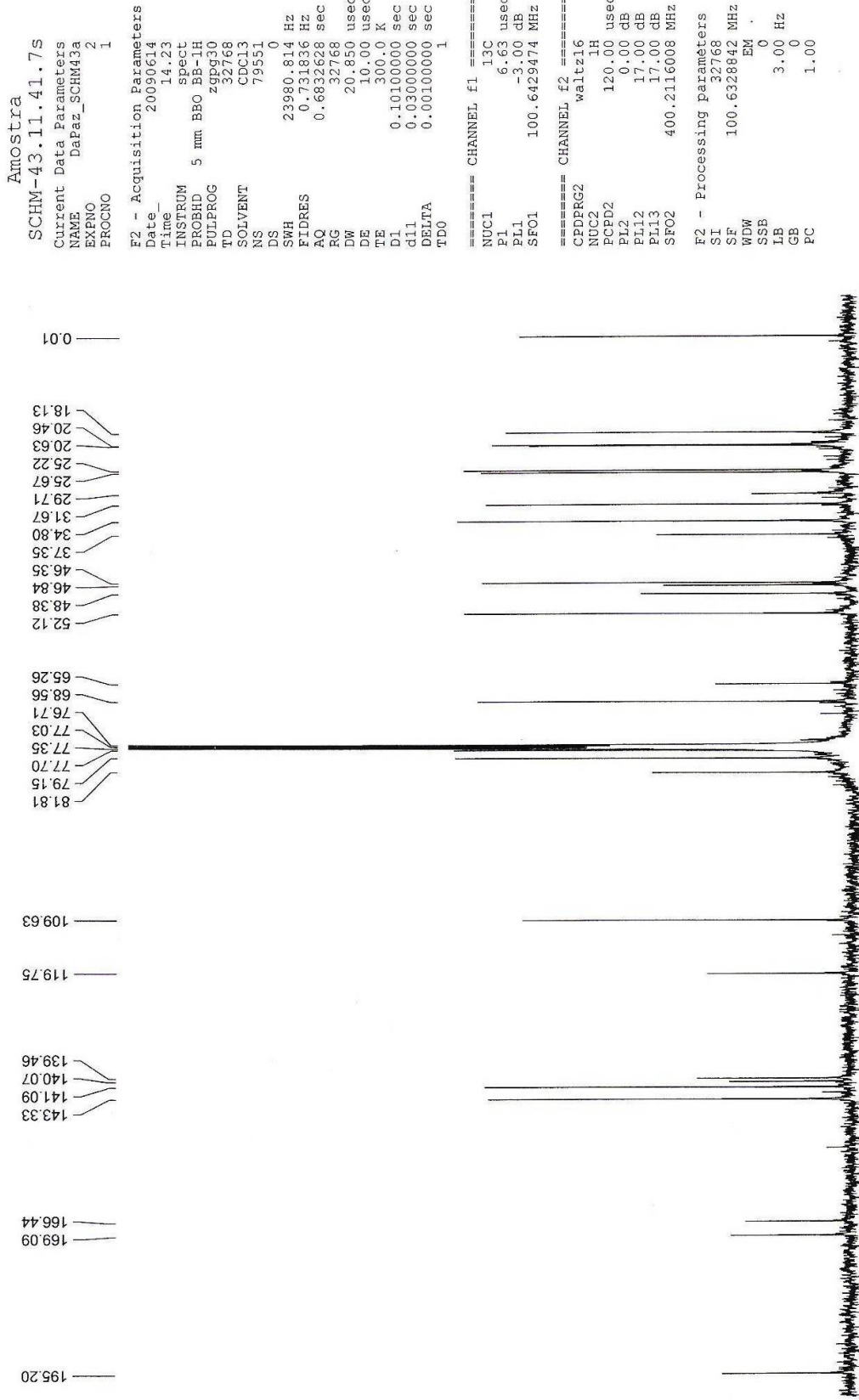


Figura 8. Espectro de RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃) de SCHM-43.11.41.7

4.3.2. Identificação da substância SCHM-43.11.41.14

A estrutura da substância **SCHM-43.11.41.14** foi determinada com base em dados espectroscópicos de RMN de ^1H e ^{13}C e comparação com dados da literatura. Os dados espectrais obtidos para esta substância mostram deslocamentos químicos característicos de limonóide, os quais foram observados no espectro de RMN de ^1H (figura 9) pelos sinais em singletos entre δ 1,41 e 1,20, atribuídos a metilas. Os sinais referentes aos hidrogênios do anel furano são observados como multipletos em δ 7,45 (H-21) e 6,33 (H-22) e um triplete em δ 7,43 atribuído ao H-23 (tabela 38). Os singletos observados em δ 5,68 e 4,65 foram atribuídos aos hidrogênios ligados a C-17 e C-15, respectivamente. No espectro de RMN de ^{13}C (figuras 10-12) foram observados um sinal de carbono carbonílico em δ 160,2 e sinais de ligação dupla conjugada em δ 150,1 (C-1) e δ 119,1 (C-2) revelando a presença da lactona α , β -insaturada. Os sinais verificados em δ 201,9 e 99,1 referem-se ao grupo carbonílico em C-6 e à hidroxila presente em C-7. Deslocamentos característicos de carbonos de epóxido foram observados em δ 70,2 e 58,3.

A partir dos dados obtidos e comparação com dados publicados na literatura (LIMA, 2000) foi possível confirmar a estrutura do limonóide perforatina para a substância **SCHM-43.11.41.14**. Os primeiros registros de isolamento desta substância ocorreram na espécie *Harissonia perforata* (BYRNE et al.,1991) da família Simaroubaceae, e em folhas de *Spathelia excelsa* (LIMA, 2000), sendo este o segundo registro do limonóide na espécie.

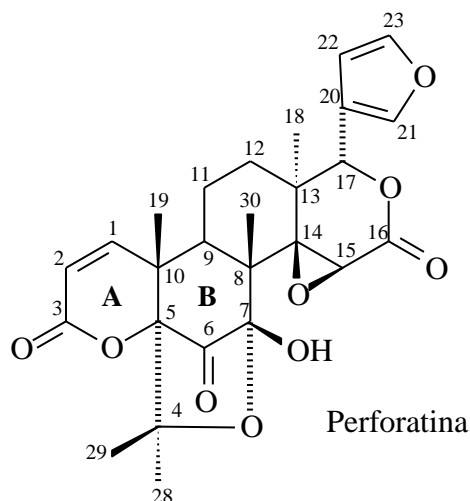


Tabela 38. Dados de RMN de ^1H e ^{13}C da substância **SCHM-43.11.41.14**

Posição	RMN ^1H	RMN ^{13}C
	(400 MHz, CDCl_3)	(100 MHz, CDCl_3)
1	6,94 (<i>d</i> ; 9,6 Hz)	150,1
2	5,91 (<i>d</i> ; 9,6 Hz)	119,1
3		160,2
4		88,8
5		80,5
6		201,8
7		99,1
8		51,6
9	3,16 (<i>dd</i> ; 12,8 e 9,6 Hz)	35,4
10		44,1
11		15,5
12		25,2
13		39,8
14		70,2
15	4,65 (<i>s</i>)	58,3
16		167,5
17	5,68 (<i>s</i>)	76,7
18	1,39 (<i>s</i>)	19,3
19	1,20 (<i>s</i>)	15,1
20		120,6
21	7,45 (<i>m</i>)	141,3
22	6,33 (<i>m</i>)	109,7
23	7,43 (<i>t</i> ; 1,6 Hz)	143,2
28	1,41 (<i>s</i>)	27,8
29	1,32 (<i>s</i>)	27,6
30	1,29 (<i>s</i>)	19,7
<u>OH</u>	6,43 (<i>s</i>)	

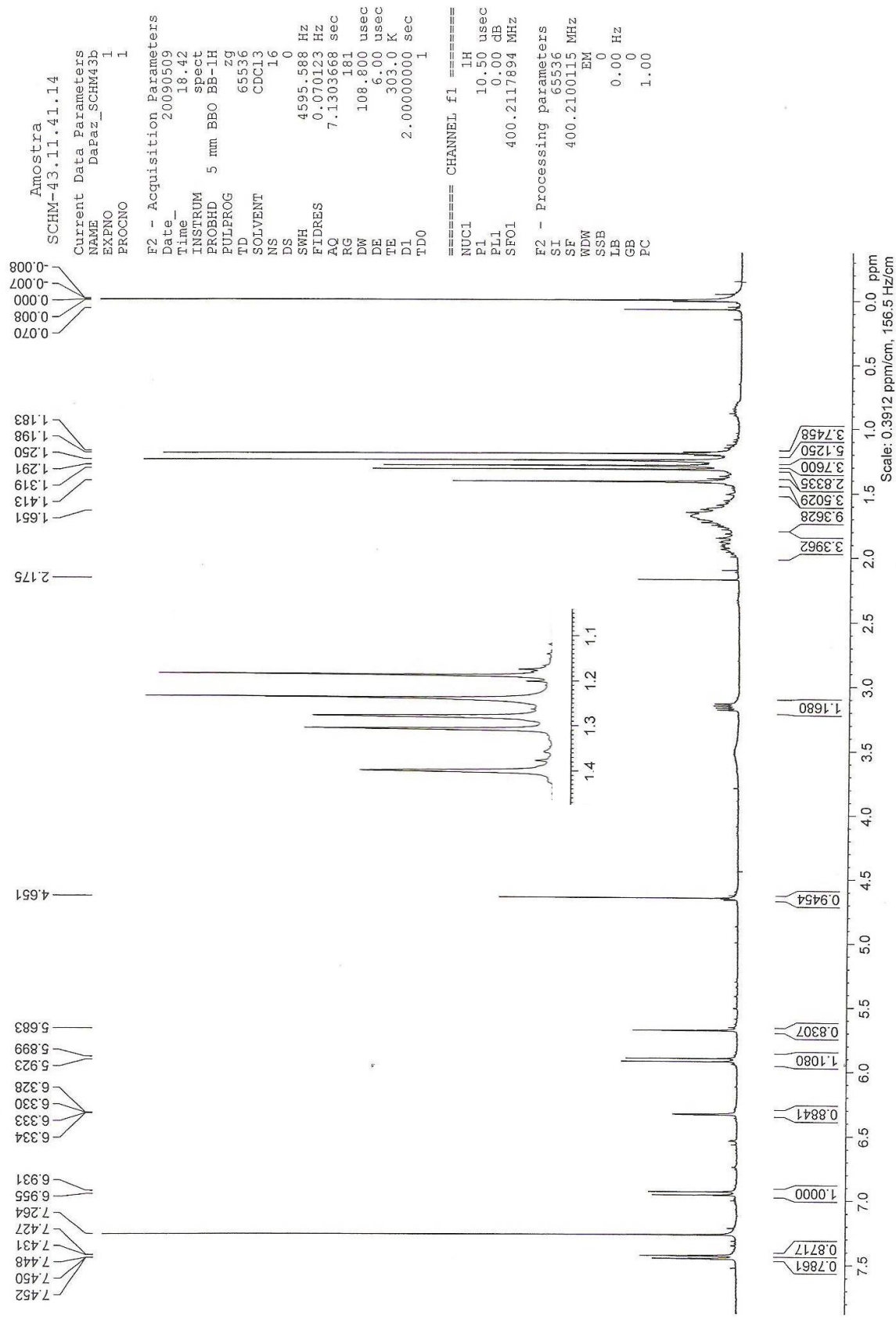


Figura 9. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) de SCHM-43.11.41.14

Amostra
SCHM-43.11.41.14

Current Data Parameters
NAME DaPaz_SCHM43B
EXPNO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20090511
Time_ 8.14
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm BBO BB-1H
PULPROG zgpg30
TD 32768
SOLVENT CDCl3
NS 34078
DS 0
SWH 24691.357 Hz
FIDRES 0.753520 Hz
AQ 0.6636020 sec
RG 8192
DW 20.250 usec
DE 6.00 usec
TE 298.0 K
D1 0.11000000 sec
d11 0.03000000 sec
DELTA 0.01000000 sec
TDO 1

==== CHANNEL f1 =====
NUC1 13C
P1 6.63 usec
PL1 -3.00 dB
SFO1 100.6429478 MHz

==== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2 waltz16
NUC2 1H
PCPD2 120.00 usec
PL2 0.00 dB
PL12 13.00 dB
PL13 13.00 dB
SFO2 400.2116008 MHz

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 100.6328846 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 3.00 Hz
GB 0
PC 1.40

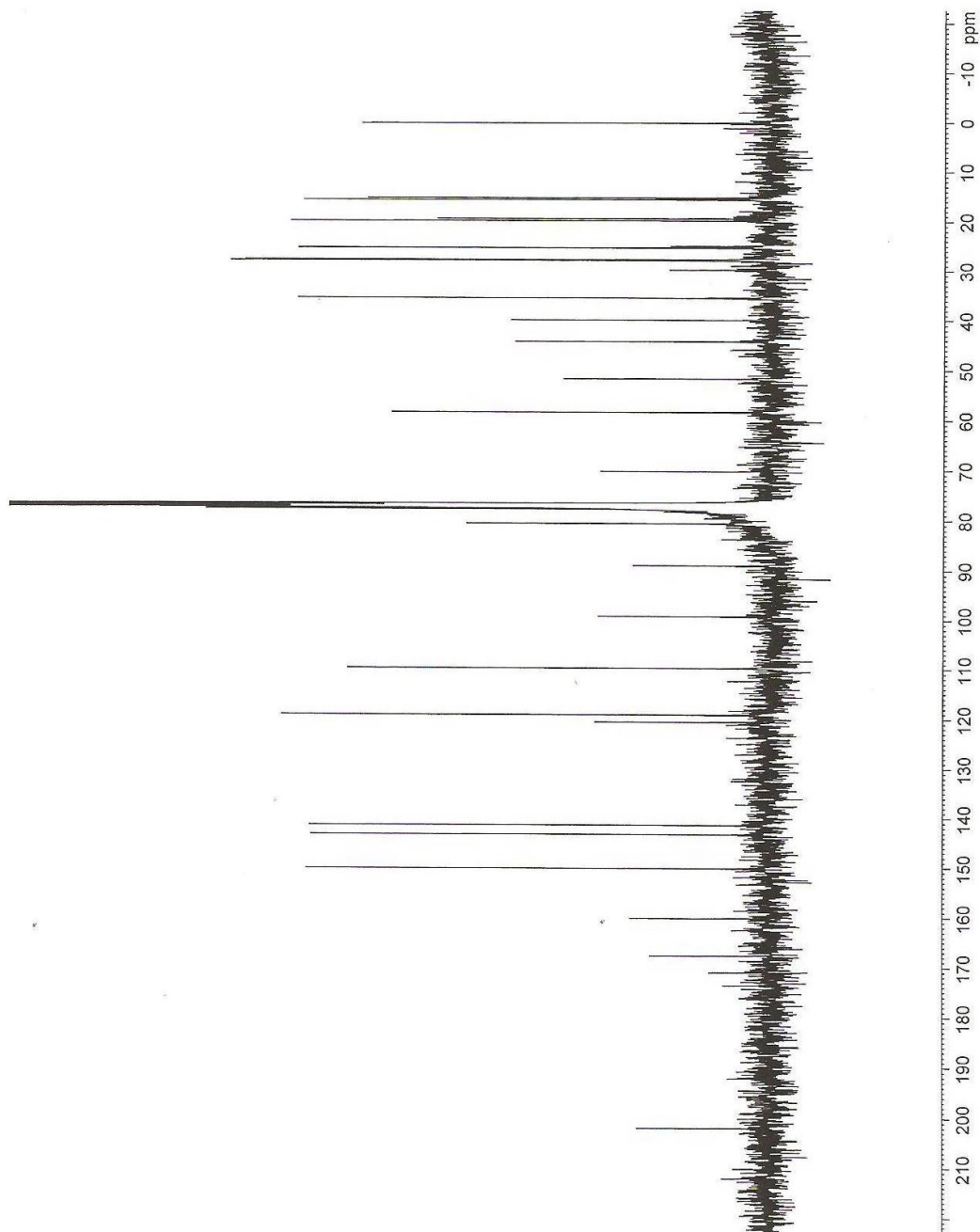


Figura 10. Espectro de RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃) de SCHM-43.11.41.14

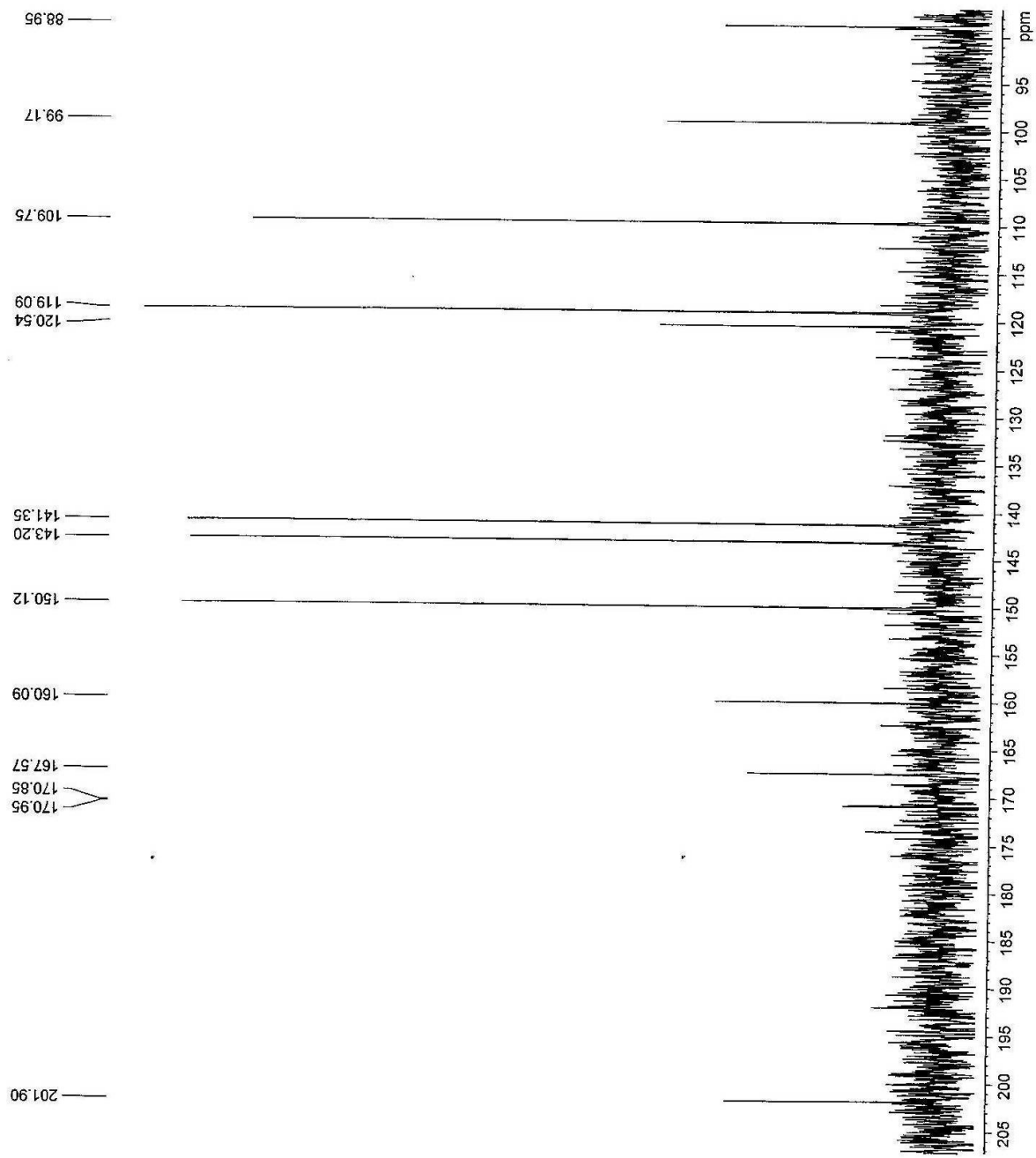


Figura 11. Expansão da região δ 205-90 do espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) de SCHM-43.11.41.14

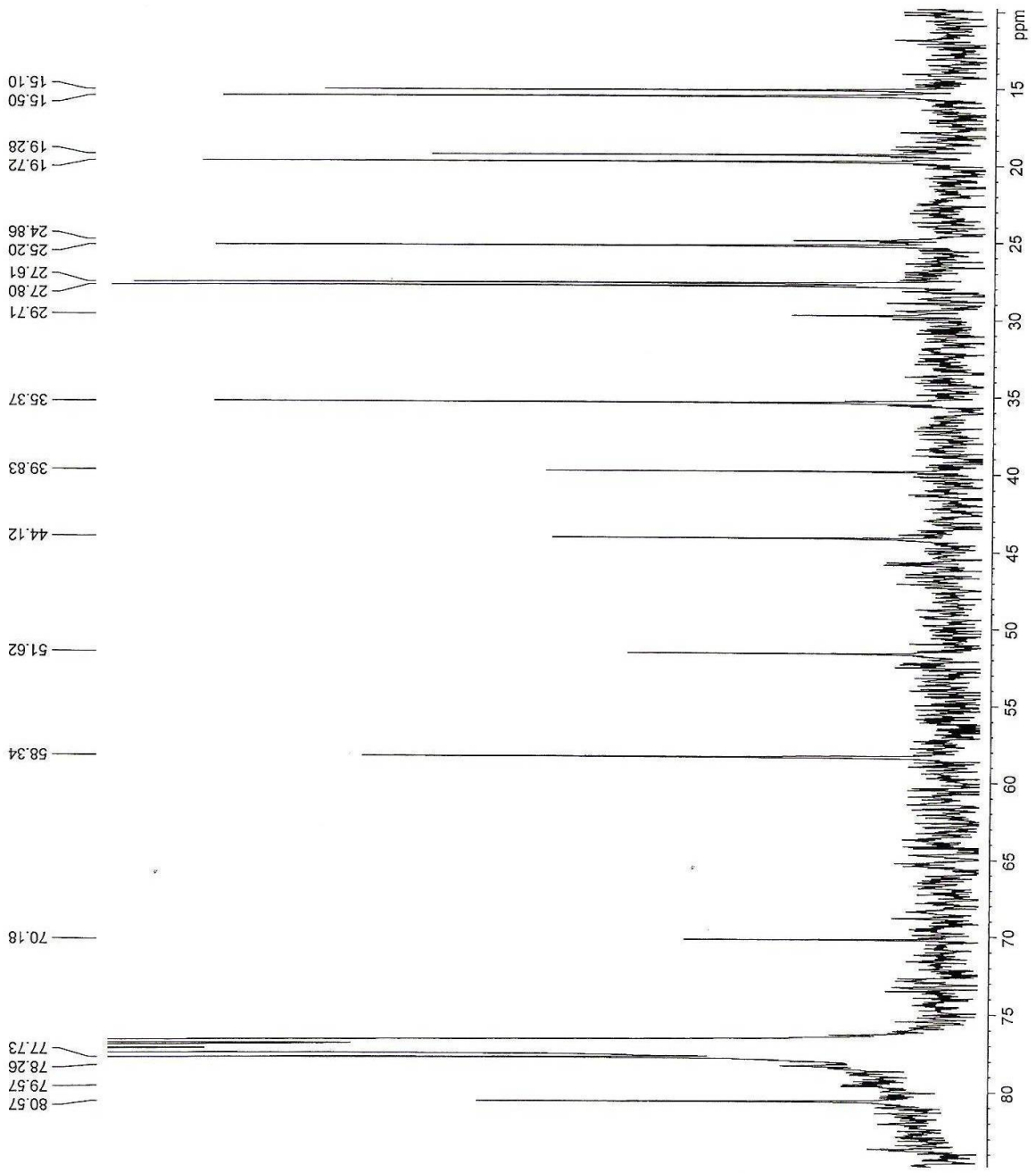


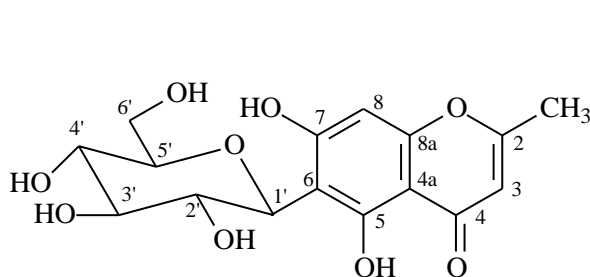
Figura 12. Expansão da região δ 80-15 do espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) de **SCHIM-43.11.41.14**

4.3.3. Identificação da substância SCHM-43.27.20.26.27

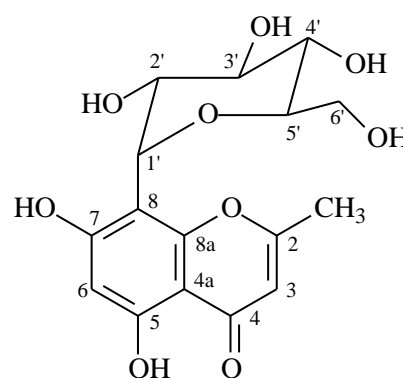
No espectro de RMN de ^1H (figura 13), o sinal de metila em dupletto (δ 2,36) associado com o hidrogênio como quarteto em δ 6,08 ($J = 0,8$ Hz) caracterizou a parte 2-metil-pirona. O sinal de hidrogênio aromático foi observado em δ 6,37 como singletto. Sinais de hidrogênios carbinólicos na região entre δ 4,16 - 3,40, além do sinal em δ 4,85 como dupletto ($J = 7,2$ Hz) sugeriram a presença de glicosídeo na molécula.

No espectro de RMN de ^{13}C (tabela 39, figura 14) observou-se um deslocamento em δ 184,2 que foi atribuído à carbonila presente em C-4 e os deslocamentos em δ 162,2 e 165,3 permitiram propor uma unidade 5,7-dihidroxicromona. Os deslocamentos dos carbonos glicosídeos foram observados entre δ 82,7 - 62,9.

A comparação dos dados de RMN de ^{13}C obtido com os da literatura (ZHANG et al., 1997) sugerem estrutura de cromona 6- β -C-glicosilada (I) ou 8- β -C-glicosilada (II). Somente os dados de RMN de ^{13}C não são suficientes para diferenciá-las, no entanto, a literatura faz distinção entre as duas estruturas pelo ponto de fusão (PF), os quais são muito diferentes, visto que o PF da cromona 6- β -C-glicosilada ocorre entre 300-303 $^{\circ}\text{C}$ e para a 8- β -C-glicosilada é entre 158-161 $^{\circ}\text{C}$. Como a substância isolada apresenta PF entre 287-290 $^{\circ}\text{C}$, pode-se confirmar a estrutura da cromona (I), conhecida como biflorina, para a substância codificada como **SCHM-43.27.20.26.27**.



I - Biflorina



II - Isobiflorina

Esta cromona já foi descrita na literatura em *Pancratium biflorum* (Amaryllidaceae) (GHOSAL et al., 1983) e em *Eugenia caryophyllata* (Myrtaceae) (ZHANG et al., 1997), porém este é o primeiro registro do isolamento no gênero *Spathelia*.

Tabela 39. Dados de RMN de ^{13}C da substância SCHM-43.27.20.26.27 comparados com a literatura*

Posição	Experimental (100 MHz, MeOD)	Biflorina* (125 MHz, DMSO-d ₆)	Isobiflorina* (125 MHz, DMSO-d ₆)
2	169,3	167,0	167,0
3	109,1	107,8	107,4
4	184,2	181,8	181,9
4a	104,9	103,1	103,5
5	162,2	160,5	160,4
6	109,2	108,6	98,4
7	165,3	163,0	162,5
8	95,3	93,4	104,3
8a	159,3	156,6	156,1
1'	75,3	72,9	73,1
2'	72,6	70,4	70,9
3'	80,2	78,8	78,5
4'	71,8	70,3	70,3
5'	82,7	81,2	81,1
6'	62,9	61,3	61,3
Me	20,3	19,7	19,6

*ZHANG et al., 1997

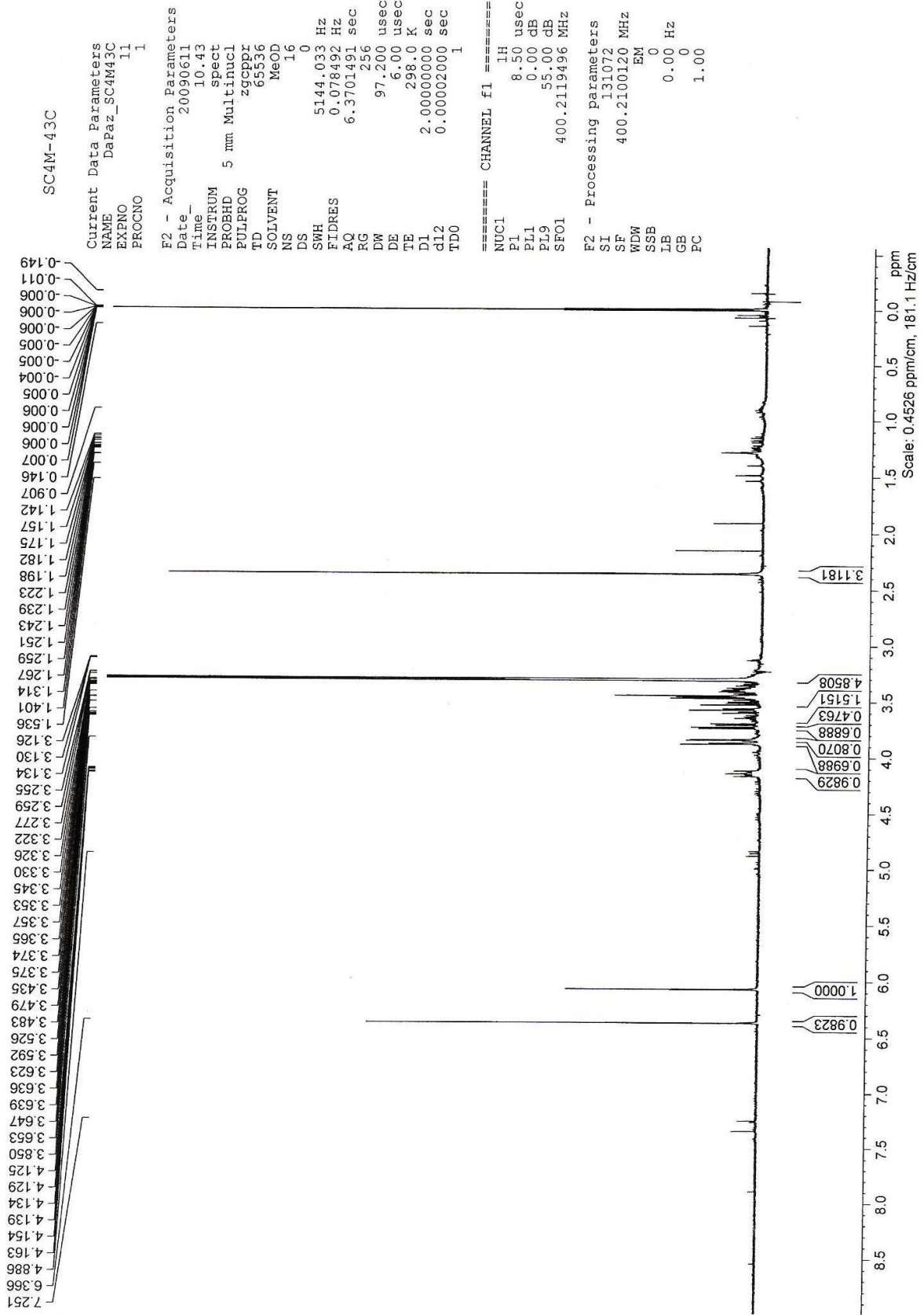


Figura 13. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, MeOD) de SCHM-43.27.20.26.27

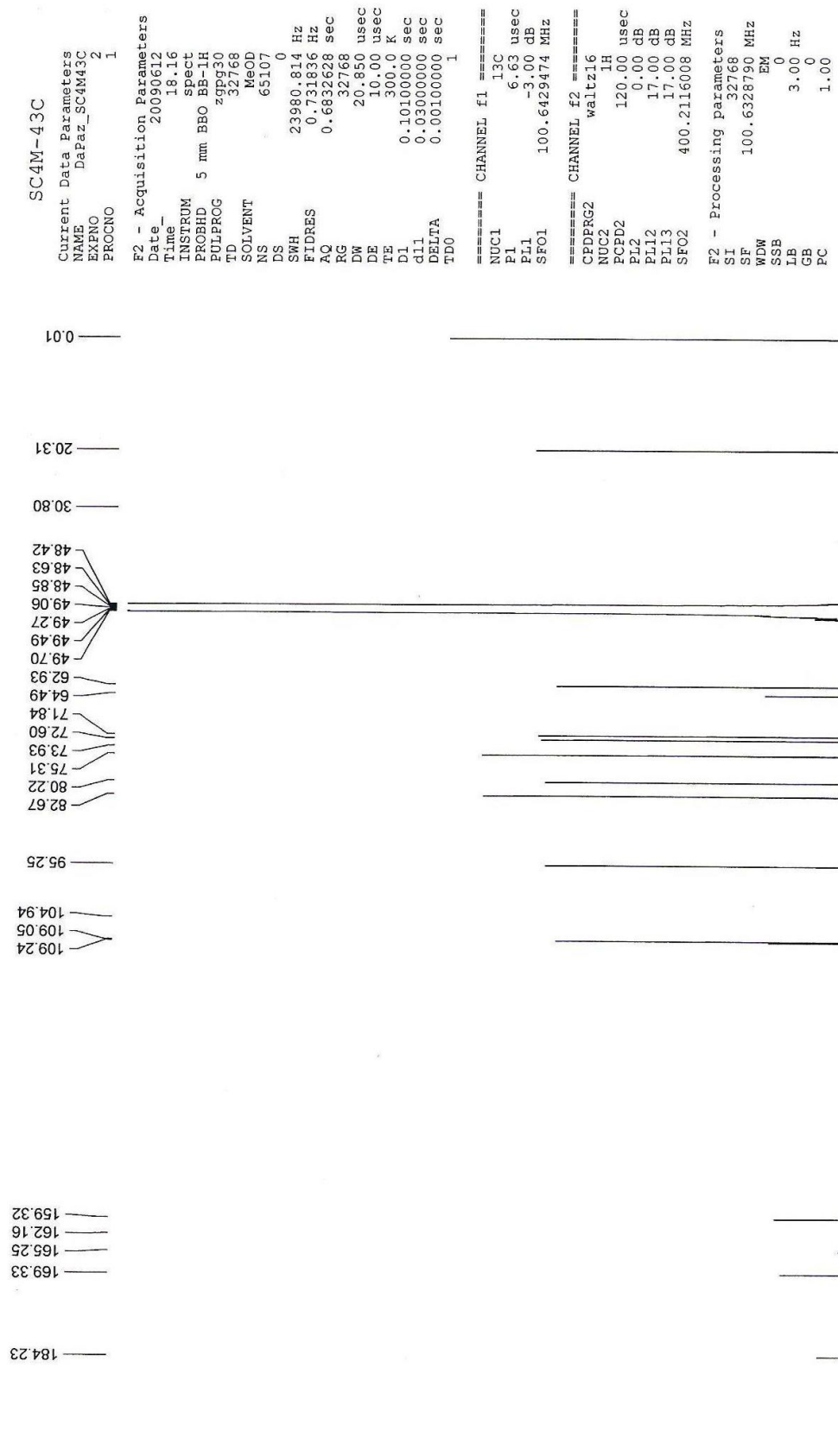


Figura 14. Espectro de RMN de ¹³C (100 MHz, MeOD) de SCHM-43.27.20.26.27

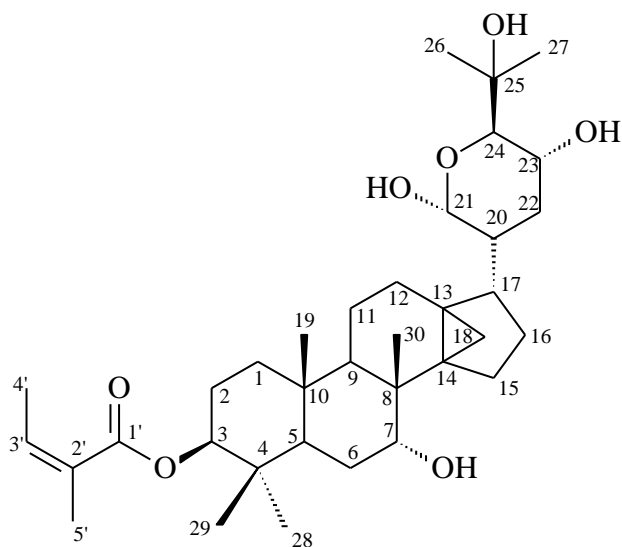
4.3.4. Identificação da substância SCHD-40s

O sólido codificado como **SCHD-40s** foi caracterizado por meio das técnicas de RMN de ^1H e ^{13}C , COSY e HSQC. O espectro de RMN de ^1H (figura 15) revelou a presença de seis metilas em singletos em δ 1,56 (Me-27), 1,54 (Me-26), 1,15 (Me-30), 1,00 (Me-28), 0,95 (Me-19) e 0,86 (Me-29). Foram observados, ainda, deslocamentos característicos do grupo ciclopropano pelos dubletos em δ 0,92 e 0,63 ($J = 5,6$ Hz). O sinal de hidrogênio carbinólico como duplo dubleto em δ 4,84 ($J = 11,6$ e 4,8 Hz) foi atribuído ao H-3 (típico de H em axial). Outros hidrogênios carbinólicos foram verificados como singletos largos em δ 5,87 (H-21), 4,50 (H-23), 4,11 (H-24) e 3,93 (H-7). O espectro de ^1H - ^1H COSY (figura 16), confirma os acoplamentos entre δ 4,50 (H-23) e δ 4,11 (H-24).

Os dados dos espectros de RMN de ^1H e RMN de ^{13}C (figura 17, tabela 40) foram compatíveis para triterpeno do tipo glabretal, cuja substituição do grupo angeloil ligado a C-3 foi evidenciada pelos sinais de hidrogênios em δ 5,99 (H-3'), 2,05 (H-5') e 1,95 (H-4'). No espectro de RMN de ^{13}C estes deslocamentos foram observados em δ 137,3 (C-3'), 16,0 (Me-5'), 20,9 (Me-4'), além da carbonila em δ 167,6 (C-1'). No espectro de ^1H - ^1H COSY foram observados os acoplamentos para H-3' (δ 5,99) com H-5' (δ 2,05) e H-4' (δ 1,95).

O mapa de contorno de HSQC (figura 18) mostrou a correlação dos hidrogênios do ciclopropano (δ 0,92 e 0,63) com o carbono metileno em δ 15,3. Outras correlações importantes neste experimento para identificação da cadeia lateral foram dos hidrogênios em δ 5,87 (H-21), 4,50 (H-23) e 4,11 (H-24) com os deslocamentos químicos dos carbonos em δ 94,2, 66,4 e 73,3, respectivamente.

Os dados obtidos permitiram identificar **SCHD-40s** como 3 β -angeloil-21,24-epóxi-7 α ,21 α ,23 α ,25-tetra-hidróxi-4 α ,4 β ,8 β ,10 β -tetrametil-25-dimetil-14,18-ciclo-5 α ,13 α ,14 α ,17 α -colestano. Este é o segundo registro do triterpeno na literatura, cujos dados foram similares ao reportados por FREITAS et al., (2009) que o identificou no caule de *S. excelsa*.



3 β -angeloil- 21,24-epóxi-7 α ,21 α ,23 α ,25-tetra-hidróxi-4 α ,4 β ,8 β ,10 β -
tetrametil-25-dimetil-14,18-ciclo-5 α ,13 α ,14 α ,17 α -colestano

Tabela 40. Dados de RMN de ^1H e ^{13}C da substância **SCHD-40s** comparados com a literatura

Posição	Experimental		FREITAS et al, 2009	
	RMN ^1H (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_3\text{N}$)	RMN ^{13}C (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_3\text{N}$)	RMN ^1H (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_3\text{N}$)	RMN ^{13}C (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_3\text{N}$)
1	1,45 (<i>m</i>)	38,5	1,48 (<i>m</i>)	38,2
2	2,43 (<i>m</i>) e 1,79 (<i>m</i>)	27,7	2,48 (<i>m</i>) e 1,60 (<i>m</i>)	28,1
3	4,84 (<i>dd</i> , 11,6 e 4,8 Hz)	80,9	4,85 (<i>dd</i> , 11,2 e 4,8 Hz)	81,3
4		37,3		37,8
5	2,50 (<i>m</i>)	39,0	2,51 (<i>m</i>)	39,8
6	1,75 (<i>m</i>) e 1,68 (<i>m</i>)	24,1	1,74 (<i>m</i>) e 1,68 (<i>m</i>)	24,6
7	3,93 (<i>sl</i>)	74,1	3,92 (<i>sl</i>)	74,6
8		37,7		39,0
9	1,38 (<i>m</i>)	44,5	1,44 (<i>m</i>)	45,0
10		37,3		37,8
11	1,28 (<i>m</i>) e 1,13 (<i>m</i>)	17,3	1,31 (<i>m</i>)	16,6
12	1,90 (<i>m</i>) e 1,68 (<i>m</i>)	26,4	1,86 (<i>m</i>) e 1,63 (<i>m</i>)	26,1
13		27,6		28,2
14		39,3		39,4
15	1,79 (<i>m</i>) e 1,66 (<i>m</i>)	25,6	1,93 (<i>m</i>) e 1,68 (<i>m</i>)	28,6
16	1,68 (<i>m</i>)	28,4	1,74 (<i>m</i>)	28,9
17	1,90 (<i>m</i>)	46,2	1,93 (<i>m</i>)	46,7
18	0,92 (<i>d</i> , 5,6 Hz) 0,63 (<i>d</i> , 5,6 Hz)	15,3	0,87 (<i>d</i> , 5,2 Hz) 0,63 (<i>d</i> , 5,2 Hz)	15,0
19	0,95 (<i>s</i>)	17,3	0,95 (<i>s</i>)	17,8
20	2,30 (<i>m</i>)	47,8	2,30 (<i>m</i>)	48,3
21	5,87 (<i>sl</i>)	94,2	5,86 (<i>sl</i>)	94,7
22	2,14 (<i>m</i>) e 2,01 (<i>m</i>)	31,5	2,13 (<i>m</i>) e 1,93 (<i>m</i>)	32,0
23	4,50 (<i>sl</i>)	66,4	4,49 (<i>sl</i>)	66,9
24	4,11 (<i>sl</i>)	73,2	4,10 (<i>sl</i>)	73,7
25		73,3		73,8
26	1,54 (<i>s</i>)	27,1	1,54 (<i>s</i>)	27,6
27	1,56 (<i>s</i>)	28,1	1,54 (<i>s</i>)	28,6
28	1,00 (<i>s</i>)	28,0	0,99 (<i>s</i>)	26,9
29	0,86 (<i>s</i>)	16,2	0,86 (<i>s</i>)	16,4
30	1,15 (<i>s</i>)	20,2	1,05 (<i>s</i>)	20,6
1'		167,6		168,1
2'		128,9		129,4
3'	5,99 (<i>dq</i> , 7,2 e 1,2 Hz)	137,3	5,98 (<i>m</i>)	137,8
4'	1,95 (<i>t</i>)	20,9	1,95 (<i>dl</i>)	21,4
5'	2,05 (<i>dd</i>)	16,0	2,06 (<i>dq</i> , 7,2 e 1,6 Hz)	15,7

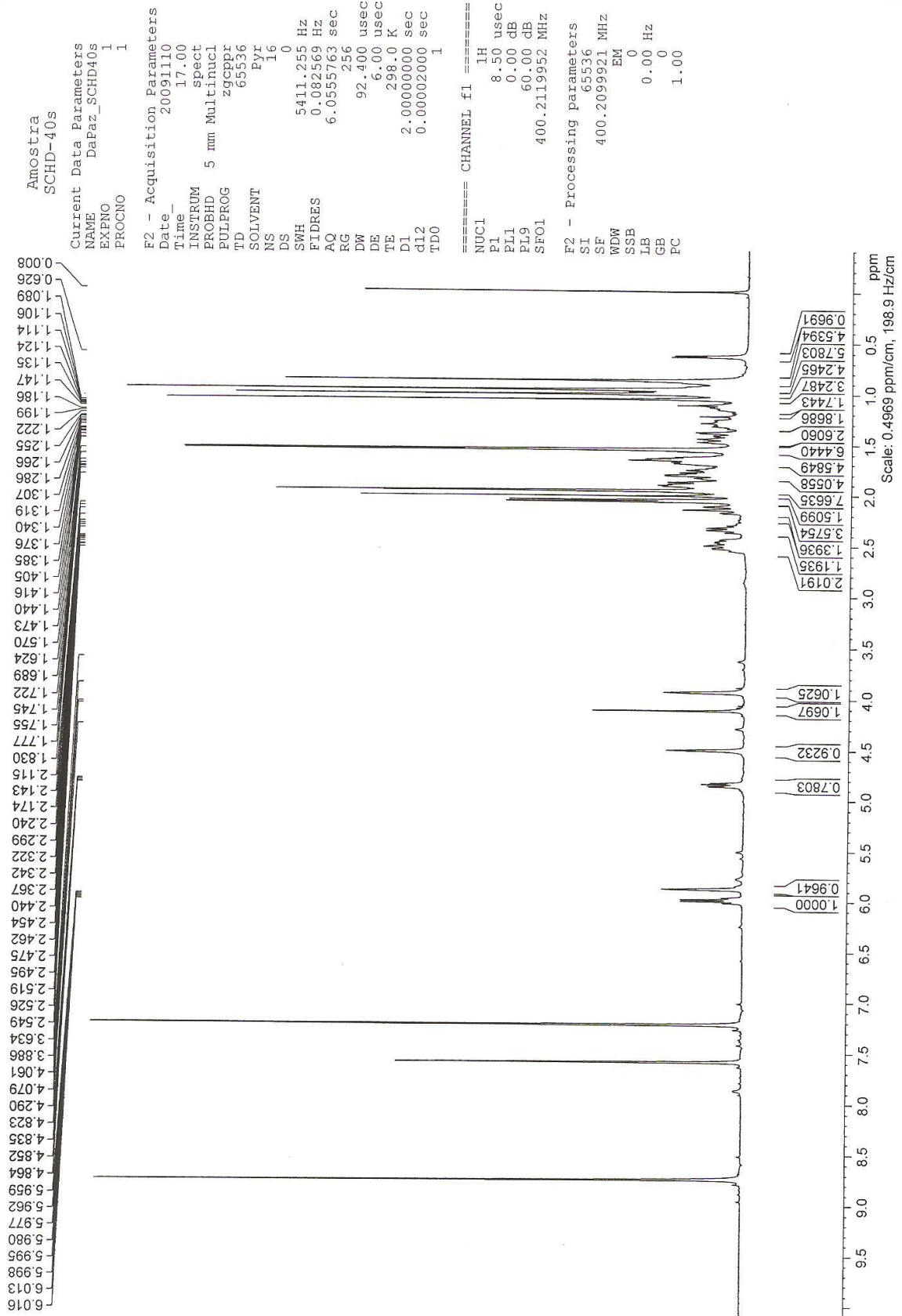


Figura 15. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, C₅D₃N) de SCHD-40s

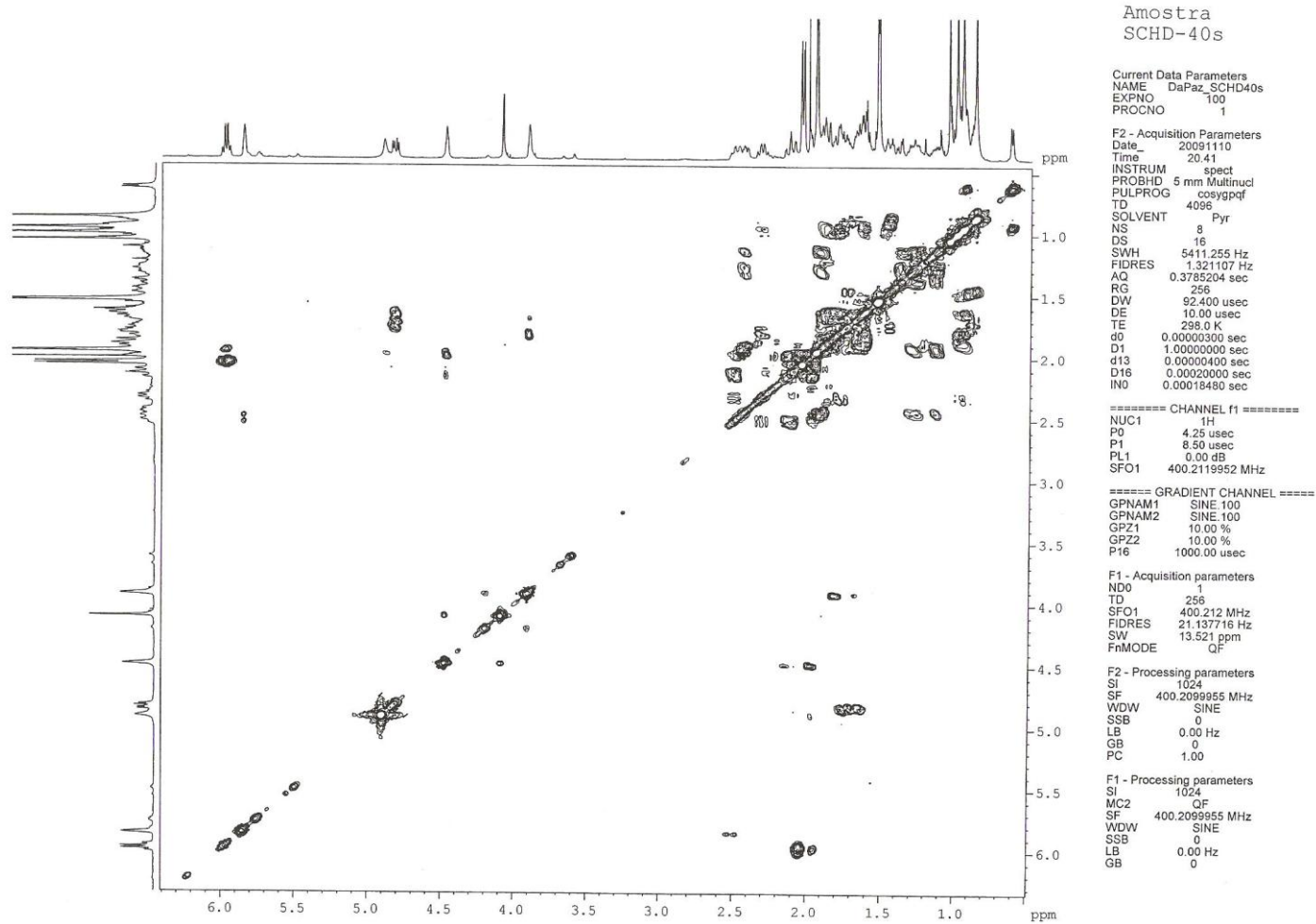


Figura 16. Espectro de COSY de SCHD-40s

Amostra
 SCHD-40s

Current Data Parameters
 NAME DaPaz_SCHD40s
 EXPNO 2
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20091110
 Time_ 17.23
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm BBO BB-1H
 PULPROG zgpg30
 TD 32768
 SOLVENT Pyr
 NS 11663
 DS 0
 SWH 23474.178 Hz
 FIDRES 0.716375 Hz
 AQ 0.6980084 sec
 RG 32768
 DW 21.300 usec
 DE 10.00 usec
 TE 300.0 K
 D1 0.10100000 sec
 d11 0.03000000 sec
 DELTA 0.00100000 sec
 TDO 1

==== CHANNEL f1 =====
 NUC1 13C
 P1 6.63 usec
 PL1 -3.00 dB
 SFO1 100.6434828 MHz

==== CHANNEL f2 =====
 CPDPRG2 waltz16
 NUC2 1H
 PCPD2 120.00 usec
 PL2 0.00 dB
 PL12 17.00 dB
 PL13 17.00 dB
 SFO2 400.2116008 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 100.6329760 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 3.00 Hz
 GB 0
 PC 1.00

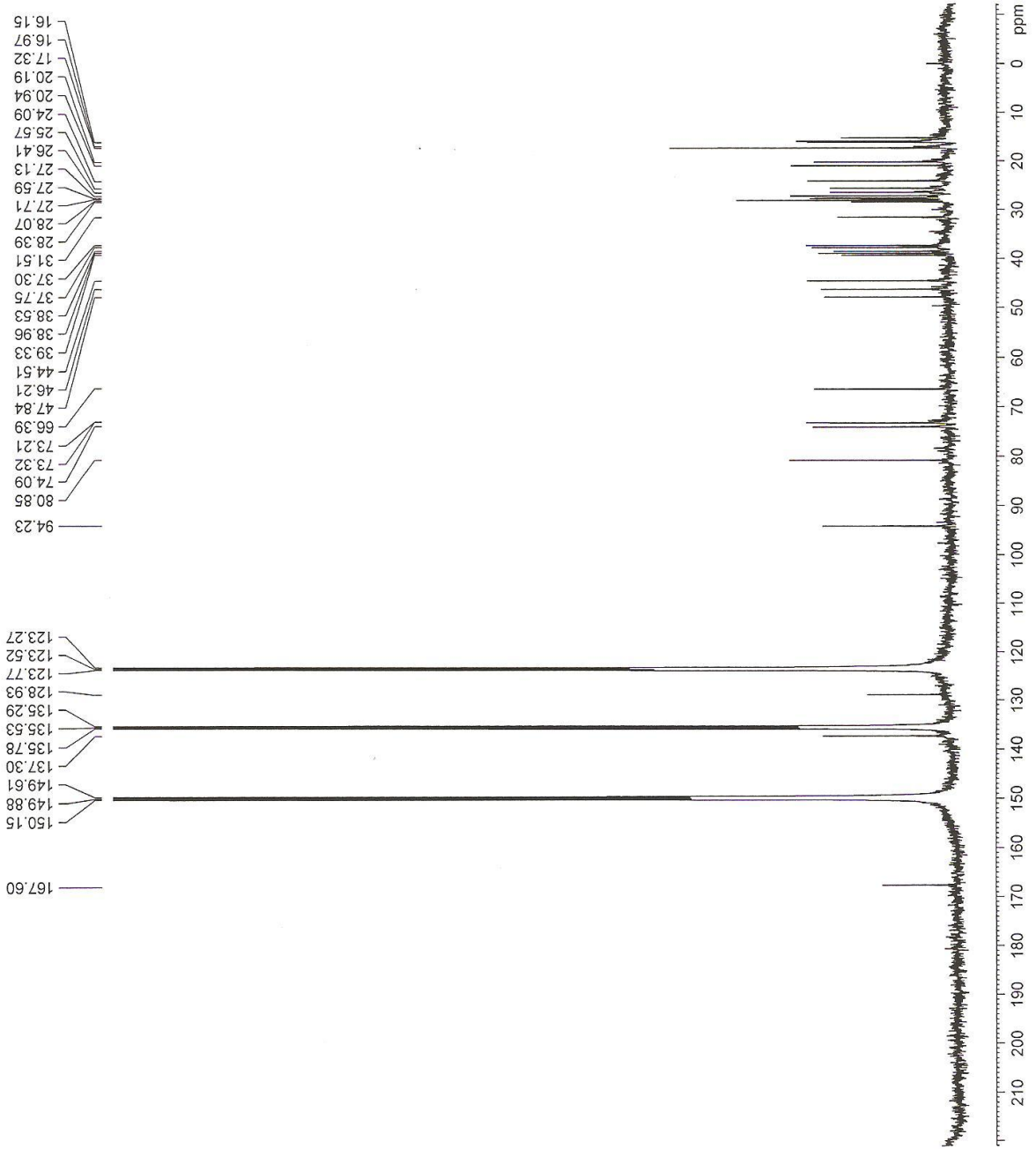


Figura 17. Espectro de RMN de ¹³C (100 MHz, C₅D₃N) de SCHD-40s

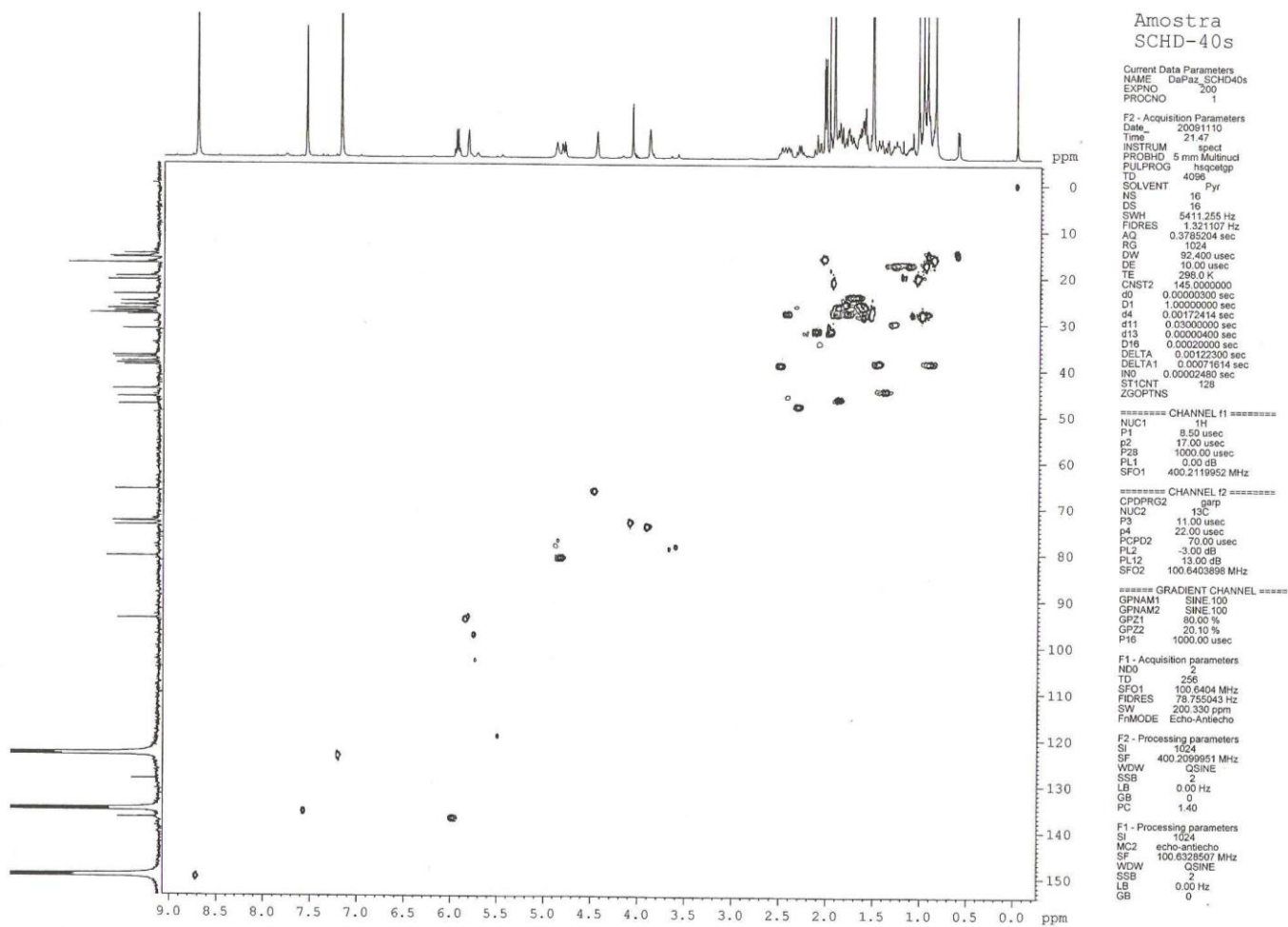


Figura 18. Mapa de contorno de HSQC de **SCHD-40s**

4.3.5. Óleo essencial de *S. excelsa*

O óleo essencial obtido dos ráquis foliares de *S. excelsa* apresentou rendimento de 0,21%. A análise por CG-EM dos componentes voláteis indicou a presença de 24 constituintes (figura 19, tabela 41), no entanto, apenas 13 foram identificados. Todos os constituintes identificados são sesquiterpenos, predominando o epóxi-cariofileno, com 20,54%, seguido por β -bisaboleno (9,87%); 1,10-di-*epi*-cubenol (7,51%) e γ -cadineno (4,68%).

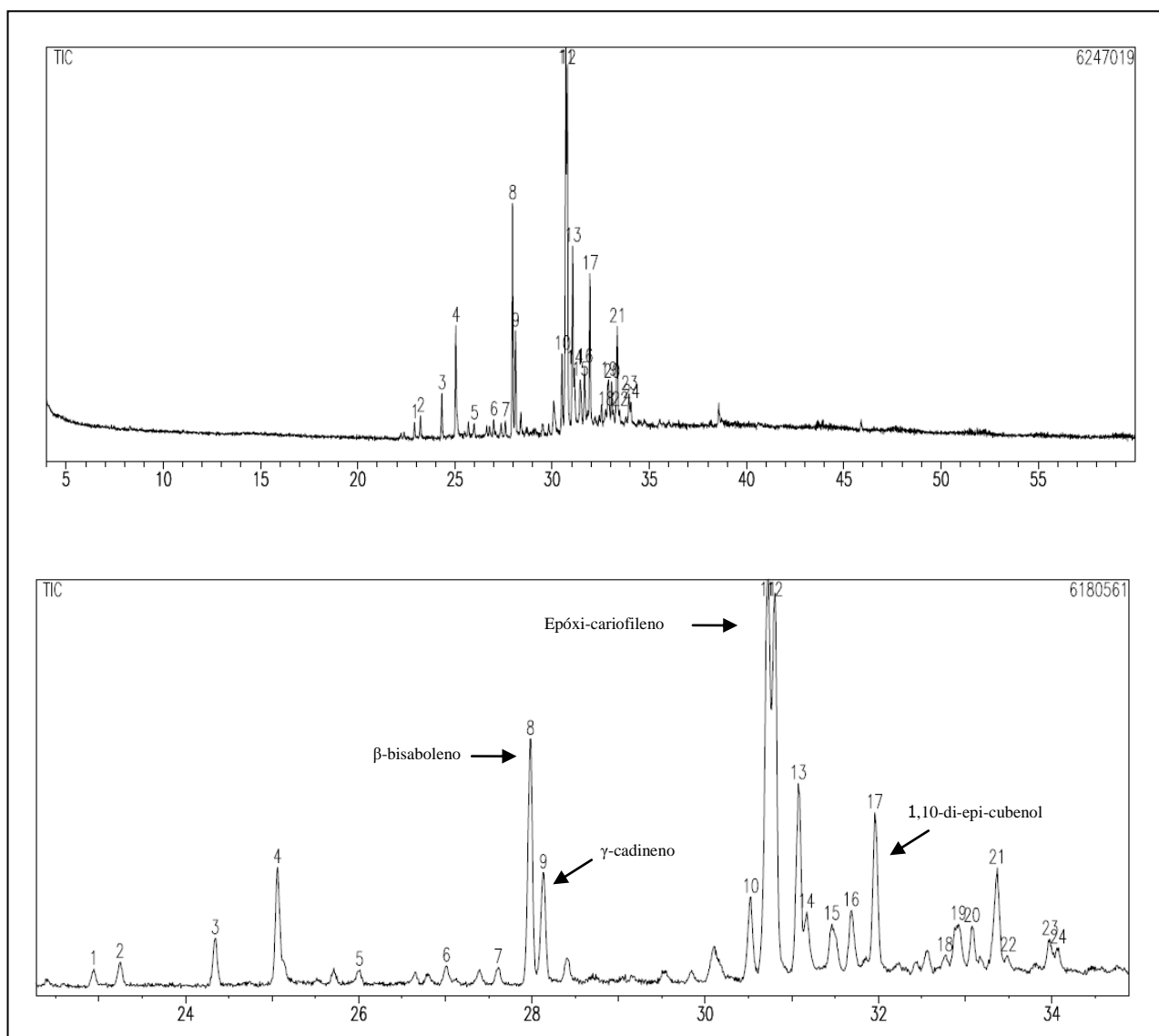


Figura 19. Cromatograma do óleo essencial de *S. excelsa*

Tabela 41. Constituintes do óleo essencial de *S. excelsa*

N ^o Pico	Substância	[%]	IK
1	β -Bourboneno	0,60	1383
2	β -Elemeno	0,81	1390
3	<i>trans</i> -Cariofileno	1,49	1417
4	α - <i>trans</i> -Bergamoteno	3,51	1435
6	β -Selineno	0,57	1483
7	α -Muuroleno	0,65	1498
8	β -Bisaboleno	9,87	1507
9	γ -Cadineno	4,68	1511
10	Espatuleno	3,84	1574
11	Epóxi-cariofileno	20,04	1579
12	n.d.	15,66	1581
13	n.d.	8,78	1588
14	n.d.	3,04	1590
15	n.d.	3,65	1598
16	Epóxi-humuleno II	2,89	1604
17	1,10- <i>di-epi</i> -cubenol	7,51	1611
19	n.d.	2,89	1638
20	n.d.	1,36	1642
21	n.d.	4,69	1651
24	Cadaleno	0,70	1669

n.d. – componente não identificado

IK – índice de retenção de Kovats

5. CONCLUSÕES

As espécies *Z. djalma-batistae* e *S. excelsa* (Rutaceae), alvo deste trabalho de pesquisa, são encontradas somente no estado do Amazonas, mais especificamente na região da cidade de Manaus. O gênero *Zanthoxylum*, de acordo com o levantamento realizado, apresenta diversas classes de metabólitos secundários na constituição química de suas partes vegetativas, no entanto, apesar de vários fracionamentos e tentativas de purificação, o estudo fitoquímico da espécie *Z. djalma-batistae* proporcionou o isolamento e a identificação de apenas uma mistura de triterpenos, classe de metabólitos muito comum em espécies do gênero.

A espécie *S. excelsa*, em estudos prévios realizados pelo nosso grupo de pesquisa em outras partes vegetativas, permitiu o isolamento e identificação de várias substâncias, principalmente alcalóides e limonóides. Ensaio biológicos foram realizados em algumas destas substâncias e foram observadas atividade leishmanicida, tripanocida e larvicida frente *A. aegypti*. Neste trabalho, a investigação fitoquímica dos ráquis foliares desta espécie forneceu o isolamento e identificação de 4 substâncias, sendo 2 limonóides, 1 cromona e 1 triterpeno do tipo glabretal. Entre estas substâncias, foi possível realizar um ensaio larvicida frente *A. aegypti* com a limonina diosfenol (limonóide). No entanto, nenhuma atividade larvicida foi observada para este limonóide.

Ressalta-se que a cromona C-glicosilada identificada na espécie *S. excelsa* foi relatada anteriormente apenas na família Myrtaceae e Amaryllidaceae e este é o primeiro registro do isolamento deste tipo de cromona na família Rutaceae.

O óleo essencial obtido dos ráquis foliares de *S. excelsa* é constituído principalmente por sesquiterpenos, sendo o epóxi-cariofileno o constituinte majoritário.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, C. D.; TAYLOR, D.R.; WARNER, J. M. 1973. N-methylflindersine from *Spathelia sorbifolia*. *Phytochemistry*, 12 (6): 1359-1360.
- ADAMS, R. P. 1995. Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy, Allured Publ. Corp, Carol Stream.
- ADESINA, S. K.; REISCH, J. 1988. Arnottianamide and other constituents of *Zanthoxylum gilletti* root. *Journal of Natural Products*, 51 (3): 601-602. Adesina, S. K.; Reisch, J. 1989. Amides from *Zanthoxylum rubescens*. *Phytochemistry*, 28 (3): 839-842.
- ADESINA, S. K. 1986. Further novel constituents of *Zanthoxylum zanthoxyloides* root and pericarp. *Journal of Natural Products*, 49 (4): 715-716.
- AHMAD, M. U.; RAHMAN, M. A.; HUQ, E.; CHOWDHURY, R. 2003. Alkaloids of *Zanthoxylum budrunga*. *Fitoterapia*, 74 (1-2): 191-193.
- ALBUQUERQUE, B.W.P. 1976. Revisão das Rutaceae do Estado do Amazonas. *Acta Amazonica*, 6 (3) supl: 1-67,1976.
- AMAROLUIS, J. M.; FRONCZEK, F. R.; MASSANET, G. M., PANDO, E.; LUIS, F. R.; WATKINS, S. F.; ZUBIA, E. 1988. Meridinol, a lignan from *Zanthoxylum fagara*. *Phytochemistry*, 27 (12): 3933-3935.
- ARRIETA, J. REYES, B.; CALZADA, F.; CEDILLO-RIVERA, R.; NAVARRETE, A. 2001. Amoebicidal and giardicidal compounds from the leaves of *Zanthoxylum liebmannianum*. *Fitoterapia*, 72 (3): 295-297.
- ARRUDA, M. S. P.; BRITO, J. A. O.; ARRUDA, A. C. 1996. (24S)-24-Ethyl-Cholestane-3 α ,5 α ,6 β -Triol from *Zanthoxylum regnellianum*. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 7 (3): 217-218.
- ARRUDA, M. S. P.; FERNANDES, J. B.; SILVA, M. F. G. F.; VIEIRA, P. C.; PIRANI, J. R. 1992. Quinolone alkaloids from *Zanthoxylum acutifolium*. *Phytochemistry*. 31 (10): 3617-3619.

- ASHAN M.; ZAMAN, T. A.; HASAN, B. M.; ITO, C.; ISLAM, S. K. N. 2000. Constituents and cytotoxicity of *Zanthoxylum rhesta* stem bark. *Fitoterapia*, 71 (6): 697-700.
- AYAFOR, J. F.; NGADJUI, B. T.; SONDEGAM, B. L. 1984. A contribution to the phytochemistry of *Zanthoxylum tessmannii*. 1984. *Planta Medica*, 50 (3): 210-212.
- BAFI-YEBOA, N. F. A.; ARNASON, J. T.; BAKER, J.; SMITH, M. L. 2005. Antifungal constituents of Northern prickly ash, *Zanthoxylum americanum* Mill. *Phytomedicine*, 12 (5): 370-377.
- BASTOS, J. K.; ALBUQUERQUE, S.; SILVA, M. L. A. 1999. Evaluation of the trypanocidal activity of lignans isolated from the leaves of *Zanthoxylum naranjillo*. *Planta Medica*, 65 (6): 541-544.
- BASTOS, J. K.; GOTTLIEB, O. R.; SARTI, S. J.; FILHO, D. S. Isolation of lignans and sesquiterpenoids from leaves of *Zanthoxylum naranjillo*. 1996. *Natural Product Letters*, 9 (11): 65-70.
- BINUTU, O. A.; CABIESES, F. CORDELL, G. A. 2001. Constituents of *Zanthoxylum sprucei*. *Pharmaceutical Biology*, 39 (4): 323.
- BINUTU, O. A.; CORDELL, G. A. 2000. Constituents of *Zanthoxylum sprucei*. *Pharmaceutical Biology*, 38 (3): 210-213.
- BIZZO, H. R.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, C. M. 2009. Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. *Química Nova*, 32 (3): 588-594.
- BONGUI, J. B.; BLANCKAERT, A.; ELOMRI, A.; SEGUIN, E. 2005. Constituents of *Zanthoxylum heitzii* (Rutaceae). *Biochemical Systematics and Ecology*, 33 (8): 845-847.
- BOULWARE, R. T.; STERMITZ, F. R. 1981. Some alkaloids and other constituents of *Zanthoxylum microcarpum* and *Zanthoxylum precerum*. *Journal of Natural Products*, 44 (2): 200-205.
- BOX, V. G; TAYLOR, D. R. 1973. Chromones from *S. glabrescens*. *Phytochemistry*, 12 (4): 956.

- BURKE, B. A.; CHAN, W. R.; TAYLOR, D. R. 1972. The structure and stereochemistry of spathelin, a new seco-ring A tetranortriterpene from *Spathelia sorbifolia*. *Tetrahedron*, 28: 425-430.
- BYRNE, L. T.; TRI, M. V.; PHUONG, N. N.; SARGENT, M. V.; SKELTON, B. W.; WHITE, A. H. 1991. Perforatin: a novel tetranortriterpenoid from *Harrisonia perforata*. *Australian Journal Chemistry*. 44: 165-169.
- CALDERWOOD, J. M.; FINKELSTEIN, N.; FISH, F. 1970. Constituents of the stem and root barks of *Fagara capensis* (Thunb.). *Phytochemistry*, 9 (3): 675.
- CAOLO, M. A.; STERMITZ, F. R. 1979. Alfileramine – New *Zanthoxylum* alkaloid structurally related to tetrahydrocannabinol. *Tetrahedron*, 35 (12): 1487-1492.
- CHANG, C.T.; DOONG, S. L.; TSAI I. L.; CHEN, I. S. 1997. Coumarins and anti-HBV constituents from *Zanthoxylum schinifolium*. *Phytochemistry*, 45 (7): 1419-1422.
- CHEN, I.; TSAI, I.; TENG, C.; CHEN, J.; CHANG, Y.; KO, F.; LU, M. C.; PEZZUTO, J. M. 1997. Pyranoquinoline alkaloids from *Zanthoxylum simulans*. *Phytochemistry*, 46 (3): 525-529.
- CHEN, I.; WU, S.; LEU, Y.; TSAI, I. WU, T. 1996. Alkaloids from root bark of *Zanthoxylum simulans*. *Phytochemistry*, 42 (1): 217-219
- CHEN, I.; LIN, Y.; TSAI, I.; TENG, C.; KO, F.; ISHIKAWA, T.; ISHII, H. 1995. Coumarins and anti-platelet aggregation constituents from *Zanthoxylum shinifolium*. *Phytochemistry*. 39 (5): 1091-1097.
- CHEN, I.; WU, S.; TSAI, I. 1994. Chemical and bioactive constituents from *Zanthoxylum simulans*. *Journal of Natural Products*, 57 (9): 1206-1211.
- CHEN, J. J.; CHUNG, C.Y.; HWANG, T. L.; CHEN, J. F. 2009. Amides and benzenoids from *Zanthoxylum ailanthoides* with inhibitory activity on superoxide generation and elastase release by neutrophils. *Journal of Natural Products*, 72 (1): 107-111.

- CHEN, J. J.; WANG, T. Y.; HWANG, T. L. 2008. Neolignans, a coumarinolignan, lignan derivatives, and a chromene: Anti-inflammatory constituents from *Zanthoxylum avicennae*. *Journal of Natural Products*, 71 (2): 212-217.
- CHEN, J. J.; CHEN, P. H.; LIAO, C. H.; HUANG, S. Y.; CHEN, I. S. 2007. New phenylpropenoids, bis(1-phenylethyl)phenols, bisquinolinone alkaloid and anti-inflammatory constituents from *Zanthoxylum integrifolium*. *Journal of Natural Products*, 70: 1444-1448.
- CHEN, J. J.; FANG, H. Y.; DUH, C. Y.; CHEN, I. S. 2005. New indolopyridoquinazoline, benzo[c]phenanthridines and cytotoxic constituents from *Zanthoxylum integrifolium*. *Planta Medica*, 71 (5): 470-475.
- CHENG, M. J.; LIN, C. F.; CHANG, H. S. CHEN, I. S. 2008. Chemical constituents from the stem bark of *Zanthoxylum scandens*. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 53 (3): 1631-1634.
- CHENG, M. J.; LIN, C. F.; WANG, C. J.; TSAI, I. L.; CHEN, I. S. 2007. Chemical constituents from the root wood of *Zanthoxylum integrifolium*. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 54 (3): 779-783.
- CHENG, M. J.; LEE, K. H.; TSAI, I. L. CHEN, I. S. 2005. Two new sesquiterpenoids and anti-HIV principles from the root bark of *Zanthoxylum ailanthoides*. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 13 (21): 5915-5920.
- COINTE, P. L. 1947. *Árvores e plantas úteis (Amazônia brasileira)* 2. ed. São Paulo; Cia. Editora Nacional, Col. Brasiliana. ser. V. CCLI v.
- CUCA, L. E.; MARTINEZ, J. C.; MONACHE, F. D. 1998. 7,9'-Epoxilignan and other constituents of *Zanthoxylum culantrillo*. *Phytochemistry*, 47 (7): 1437-1439.
- CUI, X. G.; ZHAO, Q. J.; CHEN, Q. L. XU, L.; SONG, Y.; JIN, Y. S.; XU, D. F. 2008. Two new benzophenanthridine alkaloids from *Zanthoxylum nitidum*. *Helvetica Chimica Acta*, 91 (1): 155-158.
- CURSINO, L. M. C.; MESQUITA, A. S. S.; MESQUITA, D. W. O.; FERNANDES, C. C.; PEREIRA JUNIOR, O. L.; AMARAL, I. L.; NUNEZ, C. V. 2009. Triterpenos das folhas de *Minquartia guianensis* Aubl. (Olacaceae). *Acta Amazonica*, 39 (1): 181-186.

- DELLACAS, D.; SOJO, M. 1967. Alkaloids of *Zanthoxylum caribaeum* Lam. *Journal of the Chemical Society C-Organic*, 21: 2155.
- DEYUN, K.; GRAY, A. I.; HARLEY, T. G.; WATERMAN, P. G. 1996. Alkaloids from an Australian accession of *Zanthoxylum nitidum* (Rutaceae). *Biochemical Systematics and Ecology*, 24 (1): 87-88.
- DIAZ, M.; PREISS, A.; MEYER, H.; RIPPERGER, H. 1983. 5-Methoxy-2,2,8-trimethyl-10-senecioid-2H,6Hbenzo (1,2-b;5,4-b') dipyrans-6-one from *Spathelia wrightii*. *Phytochemistry*, 22 (9): 2090-2092
- DIÉGUEZ-HURTADO, R.; GARRIDO-GARRIDO, G.; PIETRO-GONZÁLEZ, S.; IZNAGA, Y.; GONZÁLEZ, L.; MOLINA-TORRES, J.; CURINI, M.; EPIFANO, F.; MARCOTULLIO, M. C. 2003. Antifungal activity of some Cuban *Zanthoxylum* species. *Fitoterapia*, 74: 384-386.
- DIEHL, E. E.; POSER, G. L.; HENRIQUES, A. T. 2000. Constituents of *Zanthoxylum rugosum* St.-Hil & Tul. *Biochemical Systematics and Ecology*, 28 (3): 275-277.
- DREYER, D. L. 1983. Limonoids of the Rutales. In: Waterman, P. G. & Grundon, M. F. *Chemistry and Chemical Taxonomy of the Rutales* (Eds.). London: Academic Press, 215-245.
- DREYER, D. L.; BRENNER, R. C. 1980. Alkaloids of some mexican *Zanthoxylum* species. *Phytochemistry*, 19 (5): 935-939.
- DUCKE, A.; BLACK, G. A. 1954. *Notas sobre a fitogeografia da Amazônia Brasileira*. Boletim Técnico Instituto Agronômico Norte, 29 (1-62).
- FACUNDO, V. A.; SILVEIRA, A. S. P.; FILHO, R. B.; PINTO, A. C.; REZENDE, C. M. 2005. Constituintes químicos de *Zanthoxylum ekmanii* (URB.) Alain. *Química Nova*, 28 (2): 224-225.
- FERNANDES, C. C.; VIEIRA, P. C.; SILVA, V. C. DALL'OGGIO, E. L.; SILVA, L. E.; JR, P. T. S. 2009. 6-Acetyl-N-methyl-dihydrodecarine, a new alkaloid from *Zanthoxylum riedelianum*. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 20 (2): 379-U230.
- FERREIRA, M. E.; NAKAYAMA, H.; ARIAS, A. R. SCHININI, A.; BILBAO, N. V.; SERNA, E.; LAGOUTTE, D.; SORIANO-AGATÓN, F.; POUPON, E.;

- HOCQUEMILLER, R.; FOURNET, A. 2007. Effects of canthin-6-one alkaloids from *Zanthoxylum chiloperone* on Trypanosoma cruzi-infected mice. *Journal of Ethnopharmacology*, 109 (2): 258-263.
- FERREIRA, M. E.; ARIAS, A. R.; ORTIZ, S. T.; INCHAUSTI, A.; NAKAYAMA, H.; THOUVENEL, C.; HOCQUEMILLER, R.; FOURNET, A. 2002. Leishmanicidal activity of two canthin-6-one alkaloids, two major constituents of *Zanthoxylum chiloperone* var. *angustifolium*. *Journal of Ethnopharmacology*, 80: 199-202.
- FERREIRA, S. H.; BARATA, L. E. S.; SALLES, S. L. M.; QUEIROZ, S. R. R.; CORAZZA, R.; FARIAS, R. C. 1998. *Medicamentos a partir de plantas medicinais no Brasil*. Academia Brasileira de Ciências. 131p.
- FREITAS, A. C.; LIMA, M. P.; FERREIRA, A. G.; TADEI, W. P.; PINTO, A. C. S. 2009. Constituintes químicos do caule de *Spathelia excelsa* (RUTACEAE) e atividade frente a *Aedes aegypti*. *Química Nova*, 32 (8): 2068-2072.
- FREITAS, A. C. 2008. Estudo químico, biológico e quimiossistemático do caule de *Spathelia excelsa* (Rutaceae). Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Amazonas. Manaus-AM.
- GESSLER, M. C.; NKUNGA, M. H. H.; MWASUMBI, L. B.; HEINRICH, M.; TANNER, M. 1994. Screening Tanzanian medicinal plants for antimalarial activity. *Acta Tropica*, 56 (1): 65-77.
- GHOSAL, S.; KUMAR, Y.; SHRIPATI, S.; AHAD, K. 1983. Biflorin, a Chromone-C-glucoside from *Pancratium biflorum*. *Phytochemistry*, 22 (11): 2591-2593.
- GRAY, A. I. 1983. Structural diversity and distribution of coumarins and chromones in the Rutales. In: Waterman, P. G. & Grundon, M. F. *Chemistry and Chemical Taxonomy of the Rutales* (Eds.). London: Academic Press, 97-146.
- GRINA, J. A.; RATCLIFF, M. R.; STERMITZ, F. R. 1982. Old and new alkaloids from *Zanthoxylum arborescens*. *Journal of Organic Chemistry*, 47 (13): 2648-2651.
- GUARDA, F.; OLIVEIRA, C. Q.; ZANNON, G.; WEBER, A. B.; STÜKER, C. Z.; MOREL, A. F. 2008. Atividade antimicrobiana de alcalóides isolados de *Zanthoxylum rhoifolium*. *XVI Encontro de Química da Região Sul (16-SBQ Sul)*.

- HALSTEAD, C. W.; FORSTER, P. I.; WATERMAN, P. G. 2006. Alkaloids from the stem bark of an Australian population of *Zanthoxylum ovalifolium*. *Natural Product Research*, 20 (10): 940-945.
- HARBONE, J. B. 1983. The flavonoids of the Rutales. In: Waterman, P. G. & Grundon, M. F. *Chemistry and Chemical Taxonomy of the Rutales* (Eds.). London: Academic Press, 147-173.
- HE, W. D.; PUYVELDE, L. V.; KIMPE, N.; VERBRUGGEN, L.; ANTHONISSEN, K.; FLAAS, M. V.; BOSSELAERS, J.; MATHENGE, S. G.; MUDIDA, F. P. 2002. Chemical constituents and biological activities of *Zanthoxylum usambarense*. *Phytotherapy Research*, 16 (1): 66-70.
- HU, J.; ZHANG, W. D.; SHEN, Y. H. ZANG, C.; XU, L.; LIU, R. H.; WANG, B.; XU, X. K. 2007. Alkaloids from *Zanthoxylum nitidum* (Roxb.) DC. *Biochemical Systematics and Ecology*, 35 (2): 114-117.
- HU, J.; ZHANG, W. D.; LIU, R. H. ZHANG, C.; SHEN, Y. H.; LI, H. L.; LIANG, M. J.; XU, X. K. 2006. Benzophenanthridine alkaloids from *Zanthoxylum nitidum* (ROXB.) DC, and their analgesic and anti-inflammatory activities. *Chemistry & Biodiversity*, 3 (9): 990-995.
- HUANG, H.Y.; ISHIKAWA, T.; PENG, C. F. TSAI, J. L.; CHEN, I. S. 2008. Constituents of the root wood of *Zanthoxylum wutaiense* with antitubercular activity. *Journal of Natural Products*, 71 (7): 1146-1151.
- JEN, C. M.; TSAI, I. L.; HORNG, D. J.; CHEN, I. S. 1993. Isolation and structure determination of 2 new compounds from *Zanthoxylum integrifoliolum*. *Journal of Natural Products*, 56 (11): 2019-2021.
- JEONG, C. H.; SHIM, K. H. 2004. Tyrosinase inhibitor isolated from the leaves of *Zanthoxylum piperitum*. *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*, 68 (9): 1984-1987.
- JU, Y.; STILL, C. C.; SACALIS, J. N.; LI, J.; HO, C. T. 2001. Cytotoxic Coumarins and Lignans from Extracts of the Northern Prickly Ash (*Zanthoxylum americanum*). *Phytotherapy Research*, 15 (5): 441-443.

- JULLIAN, V.; BOURDY, G.; GEORGES, S. MAUREL, S.; SAUVAIN, M. 2006. Validation of use of a traditional antimalarial remedy from French Guiana, *Zanthoxylum rhoifolium* Lam. *Journal of Ethnopharmacology*, 106 (3): 348-352.
- KATAYAMA, T.; MASAOKA, T.; YAMADA, H. 1997. Biosynthesis and stereochemistry of lignans in *Zanthoxylum ailanthoides*. 1.(+)-Lariciresinol formation by enzymatic reduction of (+/-)-piranoresinols. *Mokuzai Gakkaishi*, 43 (7): 580-588.
- KATO, A.; MORIYASU, M.; ICHIMARU, M.; NISHIYAMA, Y. 1996. Isolation of alkaloidal constituents of *Zanthoxylum usambarense* and *Zanthoxylum chalybeum* using Ion-Pair HPLC. *Journal of Natural Products*, 59 (3): 316-318.
- LIMA, L. M.; PERAZZO, F. F.; CARVALHO, J. C. T.; BASTOS, J. K. 2007. Anti-inflammatory and analgesic activities of the ethanolic extracts from *Zanthoxylum riedelianum* (Rutaceae) leaves and stem bark. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 59 (8): 1151-1158.
- LIMA, M. P. 2000. Investigação fitoquímica e quimiosistemática de *Trattinickia burserifolia*, *T. rhoifolia*, *Crepidospermum rhoifolium*, *Dacryodes* sp (Burseraceae) e *Spathelia excelsa* (Rutaceae). Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos-SP.
- LIU, S.; TSAI, I.; ISHIKAWA, T.; HARAYAMA, T.; CHEN, I. 2000. Bishordeninyl terpene alkaloids from *Zanthoxylum integrifoliolum*. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 47 (3): 571-574.
- LORENZI, H. 1992. *Árvores Brasileiras - Manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil*. Nova Odessa: Plantarum. 360p.
- LUCIO, E. M. R. A; SHARAPIN, N.; FRANÇA, H. S. 2002. Estudo de alcalóides de *Pilocarpus pennatifolius* Lemaire. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 12: 130-131.
- MAI, H. D. T.; VAN-DUFAT, H. T. MICHEL, S.; TILLEQUIN, F.; BASTIEN, D.; SEVENET, T. 2001. A new diprenyl coumarin and alkaloids from the bark of *Zanthoxylum dimorphophyllum* (Rutaceae). *Zeitschrift fur Naturforschung C- A Journal of Biosciences*, 56 (7-8): 492-494.

- MARCOS, M.; VILLAVERDE, M. C.; RIGUERA, R.; CASTEDO, L. 1990. A new bishordeninyl terpene alkaloid from *Zanthoxylum chiriquinum*. *Journal of Natural Products*, 53 (2): 459-461.
- MARTIN, M. T.; RASOANAIVOVA, L. H.; RAHARISOLOLALAO, A. 2005. Phenanthridine alkaloids from *Zanthoxylum madagascariense*. *Fitoterapia*, 76 (6): 590-593.
- MCLAFFERTY, F. W.; STAUFFER, D. 1989. The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data. John Wiley Sons, New York.
- MESTER, I. 1983. Structural diversity and distribution of alkaloids in the Rutales. In: Waterman, P. G. & Grundon, M. F. *Chemistry and Chemical Taxonomy of the Rutales* (Eds.). London: Academic Press, p. 31-96.
- MOBOT - Tropicos.org. Missouri Botanical Garden. 2009 <<http://www.tropicos.org>>.
- MOCCELINI, S.K.; SILVA, V. C.; NDIAYE, E.A. Jr, P. T. S. 2009. Phytochemical study from root barks of *Zanthoxylum rigidum* Humb. & Bonpl. ex Willd (Rutaceae). *Química Nova*, 32 (1): 131-133.
- MOREIRA, W. A. S. 2005. Estudos químicos e bioatividade de *Sphatelia excelsa*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Amazonas. Manaus-AM.
- MOREL, A. F.; GONZAGA, W. A.; BURROW, R. A.; MAICHLE-MOSSMER, C.; STRAHLE, J. 2002. 6-Acetyldihydroavicine. *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications*, 58: 606-607.
- MORIYASU, M.; ICHIMARU, M.; NISHIYAMA, Y.; KATO, M. 1997. (R)-(+)-Isotembetarine, a Quaternary Alkaloid from *Zanthoxylum nitidilum*. *Journal of Natural Products*, 60 (3): 299-301.
- MOURA, N. F.; RIBEIRO, H. B.; MACHADO, E. C. S.; ETHUR, E. M.; ZANATTA, N.; MOREL, A. F. 1997. Benzophenanthridine alkaloids from *Zanthoxylum rhoifolium*. *Phytochemistry*, 46 (8): 1443-1446.
- MUNOZ, M. A.; TORRES, R.; CASSELS, B. K. 1982. Auraptene and flindersine from *Zanthoxylum coco*. *Journal of Natural Products*, 45 (3): 367-369.

- NAKATANI, M.; TAKAO, H.; IWASHITA, T.; NAOKI, H.; HASE, T. 1988. Glaucin A - A new limonoid from *Evodia glauca*. *Phytochemistry*, 27 (5): 1429-1432.
- NGUYEN, Q. A.; VAN-DUFAT, H. T.; MICHEL, S.; TILLEQUIN, F.; DUMONTET, V.; SÉVENET, T. 2002. A new phenylpropanoid ester from the bark of *Zanthoxylum scandens* (Rutaceae). *Zeitschrift für Naturforschung C- A Journal of Biosciences*, 57 (11-12): 986-989.
- NISSANKA, A. P. K.; KARUNARATNE, V.; BANDARA, B. M. R.; KUMAR V.; NAKANISHI, T.; NISHI, M.; INADA, A.; TILLEKERATNE, L. M. V.; WIJESUNDARA, A. A.; GUNATILAKA, LESLIE. 2001. Antimicrobial alkaloids from *Zanthoxylum tetraspermum* and *caudatum*. *Phytochemistry*, 56 (8): 857-861.
- O'SULIVAN, J. 1983. Structural diversity and distribution of lignans in Rutales. In: Waterman, P. G. & Grundon, M. F. *Chemistry and Chemical Taxonomy of the Rutales* (Eds.). London: Academic Press, 267-279.
- OLIVEIRA, E. L.; FREITAS, P. C.; GUEDES, M. L. S.; VELOZO, E. S. 2002. Estudo fitoquímico de *Zanthoxylum stelligerum* (Turcz). *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 12: 29-30.
- PENALI, L.; MULHOLLAND, D. A.; TANO, K. D. CHEPLOGOI, P. K.; RANDRIANARIVELOJOSIA, M. 2007. Low antiplasmodial activity of alkaloids and amides from the stem bark of *Zanthoxylum rubescens* (Rutaceae). *Parasite-Journal de la Societe Francaise de Parasitologie*, 14 (2): 161-164.
- PIRANI, J. R.; BEGALE, F. F.; SILVA, F. G. 2007. *Rutaceae in Flora brasiliensis revisitada*. <http://flora.cria.org.br> (15/09/2009).
- PIRANI, J. R.; COSTA, M. A. S. 1999. Rutaceae. In: RIBEIRO, J. E. S.; HOPKINS, M. J. G.; VICENTINI, A.; SOTHERS, C. A.; COSTA, M. A. S.; BRITO, J. M.; SOUZA, M. A. D.; MARTINS, L. H. P.; LOHMANN, L. G.; ASSUNÇÃO, P. C. L.; PEREIRA, E. C.; SILVA, C. F.; MESQUITA, M. R.; PROCÓPIO, L. C. *Flora da Reserva Ducke: Guia de Identificação das Plantas Vasculares de uma Floresta de Terra-firme na Amazônia Central*, 672-687. INPA, DFID, Manaus.
- RAHMAN, M. M.; ISLAM, M. A.; KHONDKAR, P.; GRAY, A. I. 2005. Alkaloids and lignans from *Zanthoxylum budrunga* (Rutaceae). *Biochemical Systematics and Ecology*, 33 (1): 91-96.

- RAO, K. V.; DAVIES, R. 1986. The ichthyotoxic principles of *Zanthoxylum clava-herculis*. *Journal of Natural Products*, 49 (2): 340-342.
- REISCH, J.; BERGENTHAL D.; ADESINA S. K. 1986. Constituents of *Fagara macrophylla* and *Zanthoxylum rigidifolium* pericarps. *Journal of Natural Products*, 49 (6): 1169-1171.
- RIBEIRO, J. E. S.; HOPKINS, M. J. G.; VICENTINI, A.; SOTHERS, C. A.; COSTA, M. A. S.; BRITO, J. M.; SOUZA, M. A. D.; MARTINS, L. H. P.; LOHMANN, L. G.; ASSUNÇÃO, P. C. L.; PEREIRA, E. C.; SILVA, C. F.; MESQUITA, M. R.; PROCÓPIO, L. C. 1999. *Flora da Reserva Ducke: Guia de Identificação das Plantas Vasculares de uma Floresta de Terra-firme na Amazônia Central*, 672-687. INPA, DFID, Manaus.
- RODRIGUES, W. A. 1962. Árvore hapaxanta na flora amazônica. Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia. Publicação n. 14, Curso de Botânica.
- ROSAS, L. V. 2005. Fitoquímica, quimiosistemática e busca de novos fármacos antichagásicos e antileishmanioses: estudo de *Raputia praetermissa* (Rutaceae). Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos-SP.
- ROSS, S. A.; SULTANA, G. N. N.; BURANDT, C. L.; ELSOHLY, M. A.; MARAIS, J. P. J.; FERREIRA, D. 2004. Syncarpamide, a new antiplasmodial (+)-Norepinephrine derivative from *Zanthoxylum syncarpum*. *Journal of Natural Products*, 67 (1): 88-90.
- SALES, E. M.; HOHLEMWERGER, S. V. A.; GUEDES, M. L. S.; VELOZO, E. S. 2009. Alcalóides da casca da raiz de *Zanthoxylum tingoassuiba* (Rutaceae). *32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ*.
- SANTANA, L. L. B.; CARDOSO, L. A.; COSTA, T. A. C.; VELOZO, E. S. 2006. Extração com CO₂ supercrítico das folhas jovens e adultas de *Zanthoxylum tingoassuiba* (Rutaceae). *29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ*.
- SAQUIB, Q. N.; HUI, Y. H.; ANDERSON, J. E.; MCLAUGHLIN, J. L. 1990. Bioactive furanocoumarins from the berries of *Zanthoxylum americanum*. *Phytotherapy Research*, 4 (6): 216-219.
- SHEEN, W. S.; TSAI, I. L.; TENG, C. M.; KO, F. N.; CHEN, I. S. 1996. Indolopyridoquinazoline alkaloids with antiplatelet aggregation activity from *Zanthoxylum integrifolium*. *Planta Medica*, 62 (2): 175-176.

- SILVA, A. C. 2002. *Madeiras da Amazônia: características gerais, nome vulgar e usos*. Edição SEBRAE, 237p.
- SILVA, C. V.; DETONI, C. B.; VELOZO, E. D.; GUEDES, M. L. S. 2008. Alkaloids and other metabolites from stems and fruits of *Zanthoxylum tingoassuiba* A. ST. HIL. *Química Nova*, 31 (8): 2052-2055.
- SILVA, M. F.; LISBOA, P. L.B.; LOBATO, R. C. 1977. *Nomes vulgares de plantas amazônicas*. Manaus: CNPq/INPA.
- SILVA-SANTOS, A.; ANTUNES, A. M. S.; BIZZO, H. R.; D'AVILA, L. A.; 2006. A participação da indústria óleo-citrícola na balança comercial brasileira. *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais*, 8 (4): 8-13.
- SIMERAY, J.; CHAUMONT, J. P., BEVALOT, F.; VAQUETTE, J. 1985. Zanthomamide-an aromatic amide from *Zanthoxylum thomense*. *Phytochemistry*, 24 (11): 2720-2721.
- SOMANABANDHU, A. O.; RUANGRUNGSI, N.; LANGE, G. L.; ORGAN, M. G. 1992. Constituents of the stem bark of *Zanthoxylum limonella*. *Journal of the Science Society of Thailand*, 18 (3): 181-185.
- SORIANO-AGATÓN, F.; LAGOUTTE, D.; POUPON, E. ROBLLOT, F.; FOURNET, A.; GANTIER, J. C.; HOCQUEMILLER, R. 2005. Extraction, hemisynthesis, and synthesis of canthin-6-one analogues. Evaluation of their antifungal activities. *Journal of Natural Products*, 68 (11): 1581-1587.
- SOUZA, A. D. L.; ROCHA, A. F. I.; PINHEIRO, M. L. B.; ANDRADE, C. H.; GALOTTA, A. L. A. Q.; SANTOS, M. P. S. S. 2001. Constituintes químicos de *Gustavia augusta* L. (Lecythidaceae). *Química Nova*, 24 (4): 439-442.
- STERMITZ, F. R.; CAOLO, M. A., SWINEHART, J. A. 1980. Alkaloids and other constituents of *Zanthoxylum williamsii*, *Zanthoxylum monophyllum* and *Zanthoxylum fagara*. *Phytochemistry*, 19 (7): 1469-1472.
- STEYN, P. S.; HEEVER, J. P.; VOSLOO, H. C. M. 1998. Biologically active substances from *Zanthoxylum capense* (Thunb.) Harv. *South African Journal of Science*, 94 (8): 391-393.

- STORER, R.; YOUNG, D. W.; WARNER, J. M. 1973. Isolation and synthesis of N-methyl-4,7,8-trimethoxy-2-quinolone from *Spathelia sorbifolia* L. *Tetrahedron Letters*, 29 (12): 1721-1723.
- SUKARI, M. A.; SALIM, W. S. W.; IBRAHIM, N. H.; RAHMANI, M.; AIMI, N.; KITAJIMA, M. 1999. Phenanthridine alkaloids from *Zanthoxylum myriacanthum*. *Fitoterapia*, 70 (2): 197-199.
- SUWANBORIRUX, K.; CHANG, C. J.; CASSADY, J. M. 1987. Novel chromones from *Spathelia sorbifolia*. *Journal of Natural Products*, 50 (1): 102-107.
- SWINEHART, J. A.; STERMITZ, F. R. 1980. Bis-hordeninyl terpene alkaloids and other constituents of *Zanthoxylum culantrillo* and *Zanthoxylum coriaceum*. *Phytochemistry*, 19 (6): 1219-1223.
- TANE, P.; WABO, H. K.; CONNOLLY, J. D. 2005. A new benzophenanthridine alkaloid from *Zanthoxylum buesgenii*. *Fitoterapia*, 76 (7-8): 656-660.
- TARUS, P. K.; COOMBES, P. H.; CROUCH, N. R. MULHOLLAND, D. A. 2006. Benzo[c]phenanthridine alkaloids from stem bark of the Forest Knobwood, *Zanthoxylum davyi* (Rutaceae). *South African Journal of Botany*, 72 (4): 555-558.
- TAYLOR, D. R.; WARNER, J. M. 1977. New chromones from *Spathelia sorbifolia* L. (Rutaceae)-synthesis of the benzo [1,2-b-3,4-b'] dipyrone sorbifolin. *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions*, 1 (4): 397-405.
- THOUVENEL, C.; GANTIER, J. C.; FOURNEAU, C.; HOCQUEMILLER R.; FERREIRA, M. E.; ARIAS, A. R.; FOURNET, A. 2003. Antifungal compounds from *Zanthoxylum chiloperone* var. *angustifolium*. *Phytotherapy Research*, 17 (6): 678-680.
- TSAI, I. L.; LIN, W. Y.; TENG, C. M. 2000. Coumarins and antiplatelet constituents from the root bark of *Zanthoxylum schinifolium*. *Planta Medica*, 66 (7): 618-623.
- VAN DEN DOOL, H.; KRATZ, D. J. 1963. A generalization of the retention index system including liner temperature programmed gas-liquid partition chromatography. *J. Chromatography*, 11: 463-467.

- VAQUETTE, J.; CAVE, A.; WATERMAN, P. G. 1979. Alkaloids, triterpenes and lignans from *Zanthoxylum* sp Sevenet 11831- Species indigenous to New-Caledonia. *Planta Medica*, 35 (1): 42-47.
- WEBER, A. D. 2005. Estudo fitoquímico e da atividade biológica de *Zanthoxylum rhoifolium*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria-RS.
- WU, S. J.; CHEN, I. S.; CHERN, C. Y.; TENG, C. M.; WU, T. S. 1996. Structure and synthesis of simulansamide, a platelet aggregation inhibitor from *Zanthoxylum simulans*. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 43 (2): 195-198.
- WU, S. J.; CHEN, I. S. 1993. Alkaloids from *Zanthoxylum simulans*. *Phytochemistry*. 34 (6): 1659-1661.
- XIONG, Q.; SHI, D.; MIZUNO, M. 1995. Flavonol glucosides in pericarps of *Zanthoxylum bungeanum*. *Phytochemistry*. 39 (3): 723-725.
- YAMAZAKI, E.; INAGAKI, M.; KURITA, O. INOUE, T. 2007. Antioxidant activity of Japanese pepper (*Zanthoxylum piperitum* DC.) fruit. *Food Chemistry*, 100 (1): 171-177.
- YANG, C. H.; CHENG, M. J.; LEE, S. J. YANG, C. W. 2009b. Secondary Metabolites and Cytotoxic Activities from the Stem Bark of *Zanthoxylum nitidum*. *Chemistry & Biodiversity*, 6 (6): 846-857.
- YANG, C. H.; CHENG, M. J.; CHIANG, M. Y.; KUO, Y. H.; WANG, C. J.; CHEN, I. S. 2008b. Dihydrobenzo[c]phenanthridine alkaloids from stem bark of *Zanthoxylum nitidum*. *Journal of Natural Products*, 71 (4): 669-673.
- YANG, G. H.; CHEN, D. F. 2008a. Alkaloids from the roots of *Zanthoxylum nitidum* and their antiviral and antifungal. *Chemistry & Biodiversity*, 5 (9): 1718-1722.
- YANG, G. Z.; HU, Y.; YANG, B.; CHEN, Y. 2009a. Lignans from the bark of *Zanthoxylum planispinum*. *Helvetica Chimica Acta*, 92 (8): 1657-1664.
- YANG, Y. P.; CHENG, M. J.; TENG, C. M.; CHANG, Y.; TSAI, I.; CHEN, I. 2002. Chemical and anti-platelet constituents from Formosan *Zanthoxylum simulans*. *Phytochemistry*, 61 (5): 567-572.

ZHANG, Y.; CHEN, Y. 1997. Isobiflorin, a chromone C-glucoside from cloves (*Eugenia caryophyllata*). *Phytochemistry*, 45 (2): 401-403.

ZUANAZZI, J. A. S.; MONTANHA, J. A. 2004. IN: SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; DE MELLO, J. C. P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. *Farmacognosia: da planta ao medicamento*. 577-614. 5.ed. Editora da UFRGS/Editora da FSC. Porto Alegre/Florianópolis.