

**CONSTITUINTES QUÍMICOS DO GÊNERO *Trichilia* (MELIACEAE)**

**WAGNER DA SILVA TERRA**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
CAMPOS DOS GOYTACAZES- RJ**

**DEZEMBRO-2009**

# **CONSTITUINTES QUÍMICOS DO GÊNERO *Trichilia* (MELIACEAE)**

**WAGNER DA SILVA TERRA**

“Monografia apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Licenciatura em Química.”

Orientador: Prof. Dr. Ivo José Curcino Vieira

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
CAMPOS DOS GOYTACAZES- RJ**

**DEZEMBRO-2009**

## CONSTITUINTES QUÍMICOS DO GÊNERO *Trichilia* (MELIACEAE)

**WAGNER DA SILVA TERRA**

“Monografia apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Licenciatura em Química”.

Aprovada em 09 de Dezembro de 2009

Comissão Examinadora:

\_\_\_\_\_  
M. Sc. Virginia Freitas Rodrigues (M. Sc., Produção Vegetal-UENF)

\_\_\_\_\_  
Profº: D. Sc. Rodrigo Rodrigues de Oliveira (D. Sc., Química Orgânica) - UENF

\_\_\_\_\_  
Profº Ivo José Curcino Vieira (D. Sc., Química Orgânica) –UENF  
(Orientador)

Este trabalho foi desenvolvido no laboratório de Química de Produtos Naturais, no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, sob orientação do Prof. Ivo José Curcino Vieira.

Financiamento: CNPq / PIBIC

TERRA, W.S. Constituintes Químicos do gênero *Trichilia* (MELIACEAE).  
Campos dos Goytacazes, CCT-UENF, 2009  
Total de páginas: 70 pág.  
Monografia: Licenciatura em Química  
Palavras chaves: Meliaceae, *Trichilia*, terpenóides, limonóides, cumarinas e flavonóides.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
CAMPOS DOS GOYTACAZES- RJ

DEZEMBRO-2009

*“Mais importante que saber é nunca perder a capacidade de sempre mais aprender. Mais do que poder necessitamos de sabedoria, pois só esta manterá o poder em seu caráter instrumental, fazendo-o meio de potenciação da vida e de salvaguardar o planeta.”*

*Leonardo Boff*

*Aos meus pais Valter e Ivânia pelo amor, cuidado, dedicação  
e por estarem sempre presentes  
em todos os momentos.*

***Dedico!***

*Ao meu único e eterno Deus, por te chegado até aqui, pois “todas  
as coisas foram feitas por Ele, e sem Ele nada  
do que foi feito se fez.” (João 1:3)*

***Ofereço!***

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus por ter dirigido meus passos me dando força e coragem para suportar os obstáculos do dia-a-dia durante toda essa caminhada.

À Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro-UENF, pela oportunidade concedida de realizar uma graduação de excelente qualidade.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq, pelo auxílio financeiro durante esses dois anos de iniciação científica.

Ao meu orientador, prof. Ivo José Curcino Vieira, pelos ensinamentos, paciência e pelo tempo de convívio no LCQUI que muito contribuiu para a minha formação profissional e pessoal.

Ao prof. Raimundo Braz Filho, pelos ensinamentos, orientações e por auxiliar minhas atividades no laboratório.

A Virginia Freitas Rodrigues, por me auxiliar no laboratório, desde o início até hoje: Não tenho palavras para demonstrar o quanto ela foi importante para este trabalho.

Aos meus queridos amigos de laboratório Lara, Elaine, Virgínia, Jessica, Vinícius, Raquel, Milena, Fernanda, Marcelo, Hádria, Vaguinho, Jucimar, Moema, Heloisa e Cecília, pelas contribuições profissionais e pelo agradável convívio durante toda essa jornada.

A todos os meus professores do CEFET-Campos e da UENF, pelos ensinamentos que contribuíram para que eu pudesse chegar até aqui, mesmo tendo que passar noites estudando.

A todos os meus amigos da graduação, principalmente Jessica, Greici, Layse, Ruth, Valéria, Karen e Eliabe (meu irmão de república), pelas noites de sono perdidas juntos, pelas alegrias e tristezas durante esses quatro anos e pelos momentos de convívio fora do âmbito profissional. Nunca me esquecerei de vocês!

Aos meus pais Valter Duarte Terra e Ivânia da Silva Terra, por cada ensinamento durante toda a minha vida e por terem dedicado suas vidas a mim e aos meus irmãos. Amo muito vocês.....

Aos meus irmãos Ivanete, Vanessa, Vanusa, Hyago e Yasmim, pelo amor, companheirismo e amizade que deram mais alegria a minha simples vida, e também por sempre se preocuparem comigo e eu com eles.

A toda minha família que me apoiou nos momentos mais difíceis da minha graduação me incentivando a conquistar o melhor.

A minha namorada Daniele Almeida, pela paciência e compreensão nos momentos em que estive realizando este trabalho.

Enfim, a todos aqueles que de alguma maneira contribuíram com a realização deste trabalho.

**OBRIGADO!!!**





## LISTAS DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Produtos naturais bioativos.....	2
<b>Figura 2:</b> Metabólitos secundários de espécies da ordem Rutales.....	6
<b>Figura 3:</b> Limonóide azadiractina.....	8
<b>Figura 4:</b> Sesquiterpenóides de espécies do gênero <i>Trichilia</i> .....	13
<b>Figura 5:</b> Diterpenóides de espécies do gênero <i>Trichilia</i> .....	15
<b>Figura 6:</b> Biossíntese dos percussores dos triterpenóides.....	16
<b>Figura 7:</b> Triterpenóides tetracíclicos de espécies do gênero <i>Trichilia</i> .....	18
<b>Figura 8:</b> Triterpenóides cicloartânicos de espécies do gênero <i>Trichilia</i> .....	21
<b>Figura 9:</b> Triterpenóides com anel A-seco de espécies do gênero <i>Trichilia</i> ....	22
<b>Figura 10:</b> Triterpenóides pentacíclicos de espécies do gênero <i>Trichilia</i> .....	23
<b>Figura 11:</b> Esqueletos carbônicos dos esteróides pregnanos e androstanos..	23
<b>Figura 12:</b> Esteróides pregnanos e androstanos de espécies do gênero <i>Trichilia</i> .....	24
<b>Figura 13:</b> Esteróides de espécies do gênero <i>Trichilia</i> .....	26
<b>Figura 14:</b> Rota biossintética para Limonóides (VIEIRA, 2007).....	28
<b>Figura 15:</b> Limonóides do tipo meliacinas de espécies do gênero <i>Trichilia</i> ....	31
<b>Figura 16:</b> Limonóides de espécies do gênero <i>Trichilia</i> .....	38
<b>Figura 17:</b> Limonóides degradados de espécies do gênero <i>Trichilia</i> .....	45
<b>Figura 18:</b> Cumarinas de espécies do gênero <i>Trichilia</i> .....	46
<b>Figura 19:</b> Esqueleto fundamental de flavonóides.....	47
<b>Figura 20:</b> Flavonóides de espécies do gênero <i>Trichilia</i> .....	47
<b>Figura 21:</b> Outros constituintes de espécies do gênero <i>Trichilia</i> .....	49
<b>Figura 22:</b> Constituintes Químicos do gênero <i>Trichilia</i> .....	51
<b>Figura 23:</b> Constituintes Químicos do gênero <i>Trichilia</i> .....	51
<b>Figura 24:</b> Constituintes Químicos do caule e galhos de espécies de <i>Trichilia</i> .....	52
<b>Figura 25:</b> Constituintes Químicos dos frutos de espécies de <i>Trichilia</i> .....	52
<b>Figura 26:</b> Constituintes Químicos das sementes de espécies de <i>Trichilia</i> ....	52
<b>Figura 27:</b> Constituintes Químicos das raízes de espécies de <i>Trichilia</i> .....	53
<b>Figura 28:</b> Distribuição dos limonóides entre as espécies de <i>Trichilia</i> Nacionais e Internacionais. de <i>Trichilia</i> .....	52

**LISTAS DE TABELAS**

<b>Tabela 1:</b> Subfamílias e gêneros da família Meliaceae (SALLES, 1995 WATERMAN, 1983).....	7
<b>Tabela 2:</b> Sesquiterpenóides de espécies do gênero <i>Trichilia</i> .....	12
<b>Tabela 3:</b> Diterpenóides de espécies do gênero <i>Trichilia</i> .....	14
<b>Tabela 4:</b> Triterpenóides tetracíclicos de espécies do gênero <i>Trichilia</i> .....	17
<b>Tabela 5:</b> Triterpenóides cicloartânicos isolados de espécies do gênero <i>Trichilia</i> ...	20
<b>Tabela 6:</b> Triterpenóides com anel A-seco de espécies do gênero <i>Trichilia</i> .....	21
<b>Tabela 7:</b> Triterpenóides pentacíclicos de espécies do gênero <i>Trichilia</i> .....	22
<b>Tabela 8:</b> Esteróides pregnanos de espécies do gênero <i>Trichilia</i> .....	24
<b>Tabela 9:</b> Esteróides de espécies do gênero <i>Trichilia</i> .....	25
<b>Tabela 10:</b> Limonóides do tipo Meliacina de espécies do gênero <i>Trichilia</i> .....	30
<b>Tabela 11:</b> Limonóides isolados de espécies do gênero <i>Trichilia</i> .....	34
<b>Tabela 12:</b> Limonóides degradados de espécies do gênero <i>Trichilia</i> .....	45
<b>Tabela 13:</b> Cumarinas de espécies do gênero <i>Trichilia</i> .....	45
<b>Tabela 14:</b> Flavonóides de espécies do gênero <i>Trichilia</i> .....	46
<b>Tabela 15:</b> Flavonóides de espécies do gênero <i>Trichilia</i> .....	48

**LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E NOMENCLATURA**

HMBC – “Heteronuclear multiple-bond connectivity”

HMQC – “Heteronuclear multiple-quantum coherence”

RMN <sup>1</sup>H – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio

RMN <sup>13</sup>C – Ressonância magnética nuclear de Carbono-13

COSY – “Correlation Spectroscopy”

NOESY – “Nuclear Overhauser Effect Correlation Spectroscopy”

CG/EM – Cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas

IV-Infravermelho

OMe – Metoxila

AcO- Acetil

CC – Cromatografia em Coluna

CCDA – Cromatografia em camada delgada analítica

CCDP – Cromatografia em camada delgada em escala preparativa

CCC – Cromatografia em contracorrente

PPI - Pirofosfato de isoprenila

PPDMA- Pirofosfato de dimetilalila

PPF-Difosfato de farnesila

PPGG-Difosfato de geranilgeranila

ref.- Referência bibliográfica

## RESUMO

TERRA, Wagner da Silva; Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Dezembro de 2009; Constituintes Químicos do gênero *Trichilia* (MELIACEAE); Prof°. Orientador Ivo José Curcino Vieira.

A família Meliaceae é conhecida pela bioprodução de substâncias oriundas da rota biosintética de limonóides, os quais apresentam diversas atividades biológicas: inseticida, anticancerígeno, antifúngico, antiviral e antibacteriano. O gênero *Trichilia* pertence a esta família, é constituída de aproximadamente 70 espécies, distribuídas pela América Tropical. A Química deste gênero revelou a presença de vários metabólitos oriundos da rota biosintética dos terpenos, como sesquiterpenos, diterpenos, triterpenos, esteróides e limonóides, além de cumarinas, flavonóides, ácidos fenólicos e  $\gamma$ -lactonas. Entre esses compostos o mais representativo em quantidade e importância nesse gênero são os limonóides, tornando-se os marcadores quimiotaxonômicos do gênero *Trichilia*, sendo encontrados principalmente nas sementes, frutos e raízes.

**ABSTRACT**

TERRA, Wagner da Silva; Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, December, 2009; Constituintes Químicos do gênero *Trichilia* (MELIACEAE); Prof°. Orientador Ivo José Curcino Vieira.

The Meliaceae family is known for bioproduction of compounds from the limonoids biosynthetic route, Whose have several biological activities: insecticide, anticancer, antifungal, antiviral and antibacterial, the *Trichilia* genus belongs to this family consists of about 70 species distributed by Tropical America. The chemistry of this genus showed the presence of various metabolites derived from the route biosynthetic terpenoids, as sesquiterpenoids, diterpenoids, triterpenoids, steroids and limonoids, were also isolated coumarins, flavonoids, phenolic acids and  $\gamma$ -lactone. Among these compounds the most representative of this genus are the limonoids, becoming the chemotaxonomic marker of the *Trichilia* genus, and are found mainly in seeds, fruits and roots.

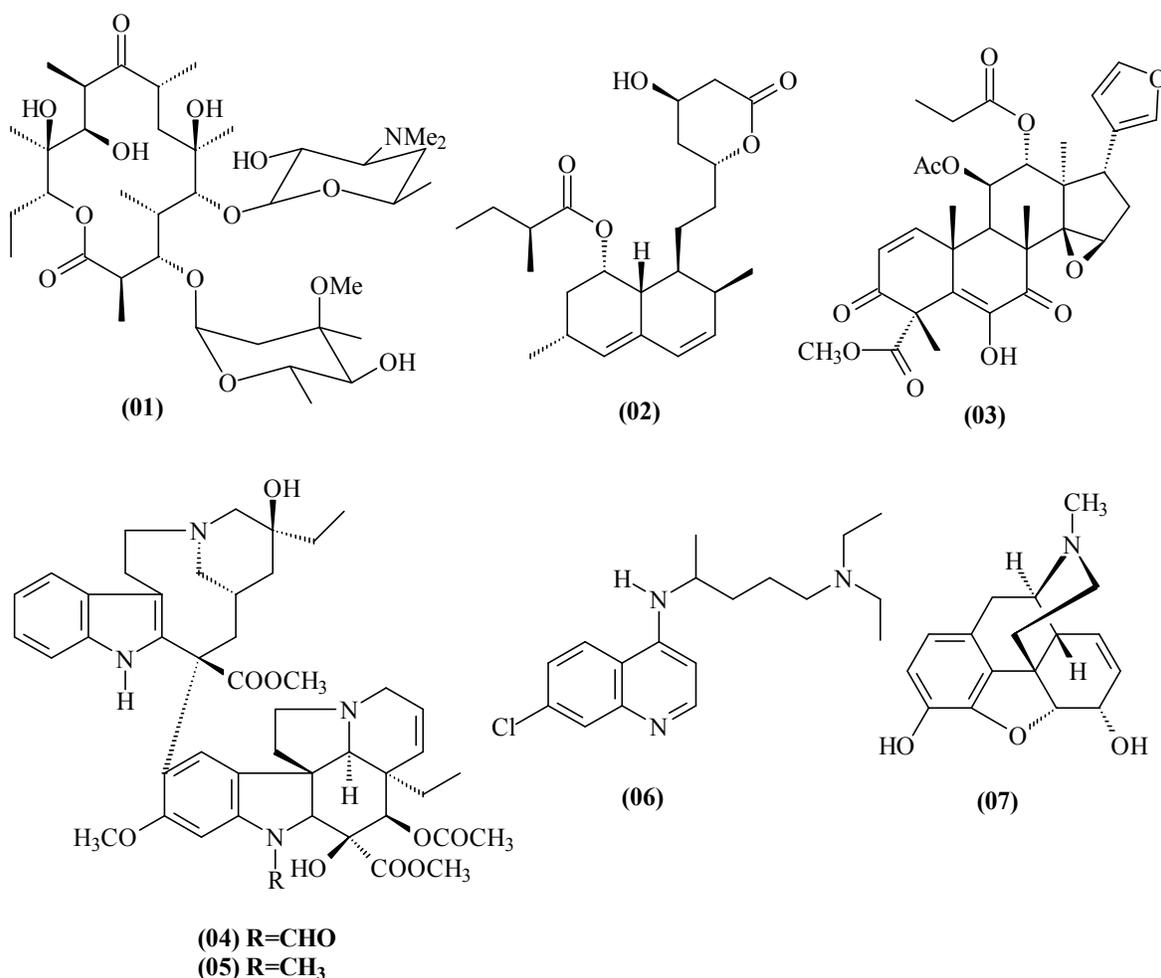
## 1- INTRODUÇÃO

A Química de produtos Naturais tem como um dos objetivos o estudo de metabólitos especiais oriundos de espécies vegetais, fungos e bactérias, envolvendo extração, isolamento, identificação e determinação estrutural de substâncias bioproduzidas pelas plantas.

O Brasil com tantas peculiaridades e pluralidade climáticas e geográficas abriga uma enorme diversidade de insetos e plantas principalmente na Floresta Amazônica e na Mata Atlântica, (BARBOSA L.F. 2005 e VEIGAS J.C., 2003) onde existe uma grande quantidade de plantas medicinais que são utilizadas desde a antiguidade para tratamento de doenças. Os efeitos biológicos provocados por essas plantas são decorrentes das substâncias bioproduzidas por estas para o combate de microrganismos que as afetam (MATOS, 2006)

O isolamento e a identificação de novas moléculas bioproduzidas pelo metabolismo secundário, bem como a avaliação biológica destas substâncias, têm proporcionado a descoberta de produtos naturais bioativos, tais como: Eritromicina A

(01) de *Saccharoplisma erithraea* (antibióticos), lavostatina (02) de *Aspergillus terreus* (redutores de colesterol), hirtina (03) de *Trichilia hirta* (inseticidas), vincristina (04) e vinblastina (05) de *Catharanthus roseus* (anticancerígenos), cloroquina (06) de espécies de *Cinchona* (antimaláricos), morfina (07) de *Papaver somniferum* (anestésicos) (DEWICK, 2004), repelentes, esterilizantes e toxinas, que formam uma vasta defesa química contra insetos e microorganismos invasores (CAVALCANTE et al., 2006).



**Figura 1:** Produtos naturais bioativos.

Muitos fármacos de origem natural são posteriormente produzidos sinteticamente em larga escala, aumentando assim a busca de substâncias naturais ativas (PUPO, 1995).

Problemas com pragas nas plantações de determinadas culturas fizeram aumentar o uso de inseticida o que permitiu a seleção de populações resistentes, dificultando, assim, o controle das mesmas (BOGOMI e VENDRAMIM, 2005).

Mais de 2000 espécies vegetais possuem efeito inseticida e devido à adaptação de plantas contra as agressões de insetos é crescente a demanda de substâncias com essa atividade, várias dessas espécies estudadas são utilizadas para o controle de pragas desde antigamente (LÓPES-OLIGUÍN et al., 2002).

O uso de produtos naturais para o controle de pragas é mais eficiente do que os produtos químicos sintéticos, pois estes acarretam diversos problemas ambientais tais como: resíduos nos alimentos, intoxicação dos aplicadores, aparecimento de populações de pragas resistente aos inseticidas, entre outros efeitos diretos e indiretos (ROEL et al., 2000).

No intuito de diminuir a utilização de inseticidas sintéticos, uma das alternativas é a utilização de extratos vegetais no controle de insetos e ácaros nocivos às plantas (GERVÁSIO e VENDRAMIM, 2004).

Neste contexto, o estudo fitoquímico de plantas promissoras como fontes de substâncias inseticidas, torna-se relevante, dando destaque as famílias: Anacardiaceae, Anonaceae, Asteraceae, Cannellaceae, Lamiaceae, Leguminosae, Meliaceae, Mirtaceae e Rutaceae (CAVALCANTE et al., 2006).

Nas últimas décadas, as substâncias de Meliaceae têm atraído constantemente a atenção de vários pesquisadores, pois são responsáveis pelas propriedades inseticidas, justificando o interesse fitoquímico de seus constituintes naturais (PROKSCH et al., 2001).

Diante da importância de uma grande quantidade de metabólitos da família Meliaceae, bem como de suas atividades já comprovadas, o estudo químico das espécies do gênero *Trichilia* torna-se bastante promissor. Diante do exposto, foi realizado um levantamento bibliográfico de todas as substâncias, publicadas até o mês de outubro de 2009, oriundas do metabolismo secundário deste gênero.

## 2- OBJETIVOS

### 2.1-OBJETIVO GERAL

- Realizar o levantamento bibliográfico das substâncias isoladas das espécies do gênero *Trichilia* (MELIACEAE).

### 2.2- OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Demonstrar as estruturas dos constituintes químicos das espécies do gênero *Trichilia* (MELIACEAE)
- Comparar as classes de substâncias oriundas de diferentes partes das plantas do gênero *Trichilia*.

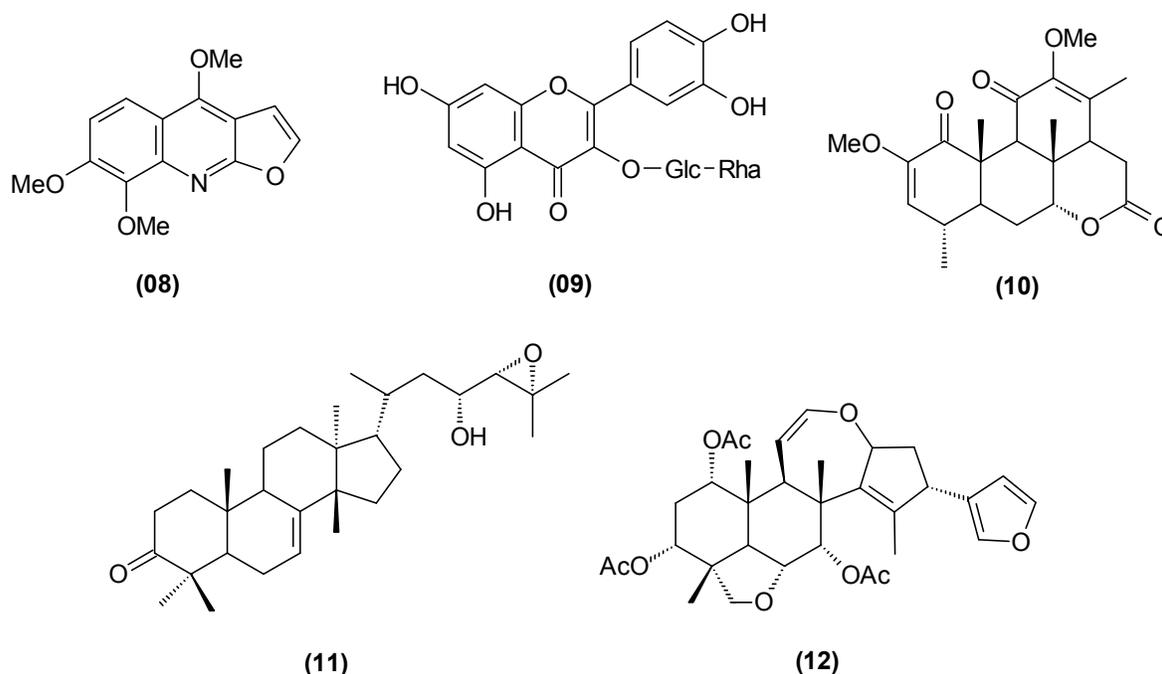
### 3- REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1-ORDEM RUTALES

As famílias Meliaceae, Rutaceae, Simaroubaceae, Cneoraceae e Burseraceae estão incluídas na ordem Rutales, e são caracterizadas quimicamente pela produção de diversos metabólicos secundários, tais como: limonóides, triterpenóides, esteróides, sesquiterpenóides, quassinóides, alcalóides derivados do ácido antranílico, flavonóides e cumarinas. Essas classes de substâncias têm disputado o interesse dos estudiosos devido à grande diversidade estrutural e ampla variedade de atividades biológicas que apresentaram (PUPO, 1995 e RODRIGUES, 2009).

Na **Figura 2** são demonstrados exemplos de constituintes químicos isolados de espécies da ordem Rutales: Skimmianina (**08**), de *Dictamnus albus* e *Skimmia japonica* (Rutaceae); Rutina (**09**), de *Ruta graveolens* (Rutaceae); Quassina (**10**), de *Quassina amara* (Simaroubaceae) (DEWICK, 2004); niloticina (**11**), de *Simaba*

*polyphylla* (Simaroubaceae) (SARAIVA et al., 2006) e 17 epi-12-desidroxihеudebolina (**12**) *Turreanthus africanus* (Meliaceae) (TANE et al., 2004).



**Figura 2:** Metabólitos secundários de espécies da ordem Rutales.

### 3.2-FAMÍLIA MELIACEAE

A família Meliaceae, pertence à ordem Rutales, é dividida em quatro subfamílias: Swietenioideae, Meliceideae, Quivisianthoideae, Capurionanthoideae (SALLES, 1995). (**tabela 1**)

A família Meliaceae é formada por 51 gêneros com aproximadamente 1400 espécies de característica lenhosa, distribuída nos trópicos e subtópicos de ambos os hemisférios (MARINHO, 2005 e BANERJI e NIGAM, 1984).

Entre os gêneros de Meliaceae, os mais representativos como fonte de madeira para as indústrias são: *Cedrela*, *Cabralea*, *Swietenia*, *Carapa*, *Guarea*, *Trichilia* e *Khaya*. (PENNINGTON, 1981 e MOSQUETA, 1995).

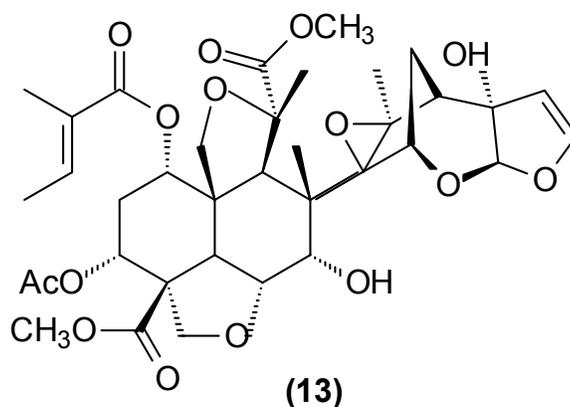
**Tabela 1:** Subfamílias e gêneros da família Meliaceae (SALLES, 1995 e WATERMAN, 1983).

Subfamílias	Tribos	Gêneros
Swietenioideae	Cedreleae	<i>Cedrela</i> e <i>Toona</i>
	Swietenioideae	<i>Kaya</i> , <i>Neobegura</i> , <i>Soymida</i> , <i>Lovoa</i> , <i>Entandrophragma</i> , <i>Chukrasia</i> , <i>Pseudocedrela</i> , <i>Schmardaeea</i> e <i>Swietenia</i>
	Xylocarpeae	<i>Carapa</i> e <i>Xylocarpus</i>
Meliceideae	Turraeeae	<i>Munronia</i> , <i>Naregamia</i> , <i>Turraea</i> , <i>Humbertioturraea</i> , <i>Calodecaryia</i> e <i>Nymania</i>
	Melieae	<i>Melia</i> e <i>Azadirachta</i>
	Vavaeeae	<i>Vavaea</i>
	Trichilieae	<b><i>Trichilia</i></b> , <i>Pseudobersama</i> , <i>Pterorhachis</i> , <i>Walsura</i> , <i>LepidoTrichilia</i> , <i>Ekebergia</i> , <i>Astrotichilia</i> , <i>Owenia</i> e <i>Cipadessa</i>
	Aglaieae	<i>Aglaia</i> , <i>Lansium</i> , <i>Aphanamixis</i> , <i>Renwardtiodendron</i> e <i>Shaerosacme</i>
	Guareeae	<i>Hecheldora</i> , <i>Cabrlea</i> , <i>Ruagea</i> , <i>Turraeanthus</i> , <i>Guarea</i> , <i>Chisocheton</i> , <i>Megaphyllaea</i> , <i>Synoum</i> , <i>Anthocarapa</i> , <i>Pseudocarapa</i> e <i>Dysoxylum</i>
	Sandoriceae	<i>Sandoricum</i>
Quivisianthoideae	-----	<i>Quivisianthe</i>
Capuronianthoideae	-----	<i>Capuronianthus</i>

As plantas da família Meliaceae são caracterizadas quimicamente pela presença de tetranortriterpenóides, conhecidos como limonóides, derivados de triterpenos tetracíclicos, sendo as substâncias responsáveis pela atividade inseticida (MATOS, 2006).

Dentre as plantas que possuem atividades inseticidas a família Meliaceae se destaca com a espécie *Azadirachta indica* A. Juss., comumente denominada nim, (SCHMUTTERER;1988 e KOUL *et al.*, 1990; VENDRAMIM, 1997 e LIMA R.K.; 2006) por possui atividade comprovada sobre aproximadamente 400 espécies de insetos (BOGORNI e VENDRAMINI, 2005).

A substância responsável por essa atividade é o limonóide Azadiractina (**Figura 3**) isolada de seus frutos, por atuar no funcionamento de glândulas endócrinas que controlam a metamorfose em insetos, além de apresentar propriedades fagoinibidora. Essa substância é muito eficiente por ser ativada em baixa concentrações e apresentar baixa toxicidade a mamíferos (PROKSH *et al* 2001; LIMA R.K., 2006 e MOSSINI S.A.,G.2006).



**Figura 3:** Limonóide azadiractina

### 3.3 - GÊNERO *TRICHILIA*

O gênero *Trichilia* pertence, à família Meliaceae e a subfamília Melioideae (MATOS, 2006), é constituído de aproximadamente 70 espécies, distribuídas principalmente na América Tropical, distinguida pela produção de diversos compostos oriundos das rotas metabólicas de triterpenos, como os limonóides, dos quais muitos são biologicamente ativos contra insetos (RAMÍREZ *et al.*, 2000, PUPO *et al.*, 2002, PUPO, *et al.*, 1995).

Esse gênero vem despertando interesse dentre a flora brasileira, devidos às atividades biológicas de metabólitos secundários presentes nessas plantas. Até o

ano de 2009 apenas vinte e seis espécies de *Trichilia* foram estudadas quimicamente: *T. americana*, *T. casaretti*, *T. catigua*, *T. clausenii*, *T. connaroides*, *T. cuneata*, *T. dregeana*, *T. elegans*, *T. estipulata*, *T. havanensis*, *T. heudellotti*, *T. hirta*, *T. hispida*, *T. lepidota*, *T. martiana*, *T. pallida*, *T. prieuriana*, *T. quadrijuga*, *T. ramalhoi*, *T. reticulata*, *T. roka*, *T. rubescens*, *T. rubra*, *T. schomburgkii*, *T. silvatica*, *T. trifolia*.

#### 4- MATERIAIS E MÉTODOS

Para o levantamento bibliográfico foi utilizado sites de buscas, tais como: Chemical Abstract e SciFinder Scholar, através de palavras chaves como *Trichilia* e os nomes de suas espécies, sendo encontrando periódicos de várias revistas, dentre elas: *Neotropical Entomology*, *Phytochemistry*, *Biochemistry and Physiology*, *Journal of Organic Chemistry*, *Journal of Natural Products*, *American Society for Microbiology*, *Química Nova*, *Fitoterapia*, *Journal of Chromatography*, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, *Organic Letters*, *Natural Product Letters* e outras revistas.

Foram utilizadas teses de Doutorado e Dissertações de Mestrado sobre o estudo fitoquímicos de espécies do gênero *Trichilia*.

As estruturas e os nomes de cada uma das moléculas isoladas do gênero *Trichilia* foram reunidas e agrupadas em diferentes classes de substâncias demonstradas neste trabalho.

## **5- RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **5.1 – PRINCIPAIS MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DOS CONSTITUÍNTES DO GÊNERO *TRICHILIA*.**

As substâncias presentes no gênero *Trichilia* foram isoladas por métodos cromatográficos, principalmente por cromatografia em coluna (CC), mas foram observados relatos de isolamento de substâncias por cromatografia em placa preparativa (CPP) e cromatografia contracorrente (CCC).

### **5.2 – PRINCIPAIS MÉTODOS DE IDENTIFICAÇÃO DOS CONSTITUÍNTES DO GÊNERO *TRICHILIA*.**

Atualmente as técnicas espectroscópicas vêm auxiliando na determinação estrutural das substâncias bioproduzidas pelas plantas, principalmente dados de RMN uni ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ) e bidimensionais (HMQC, MMBC, COSY e NOESY), CG/EM, IV.

### 5.3 – CONSTITUÍNTES QUÍMICOS DO GÊNERO *TRICHILIA*.

#### 5.3.1 – SESQUITERPENOS

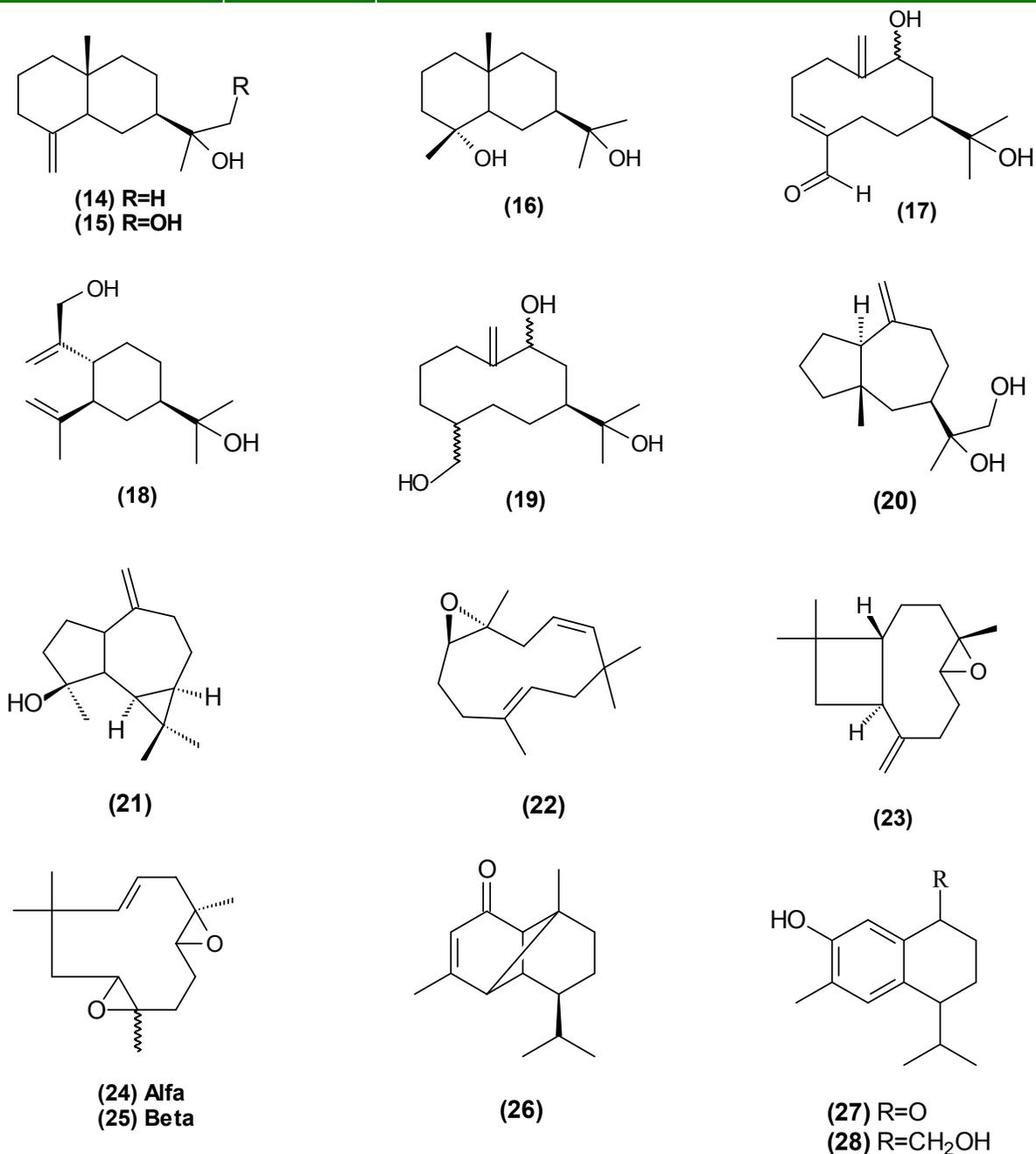
Os sesquiterpenóides possuem uma grande diversidade estrutural e são formados a partir do bisfosfato de isoprenila (PPI) e bisfosfato de dimetilalila (PPDMA), originando compostos com quinze átomos de carbonos sintetizados em sítios intracelulares. (PUPO, 1997 e DEWICK, 2004) Os sesquiterpenóides mais comuns em *Trichilia* possuem os esqueletos germacrano, elemanos, bisabolano, eudesmano, cariofilénico e furanosídico. **(Figura 4 e Tabela 2)**

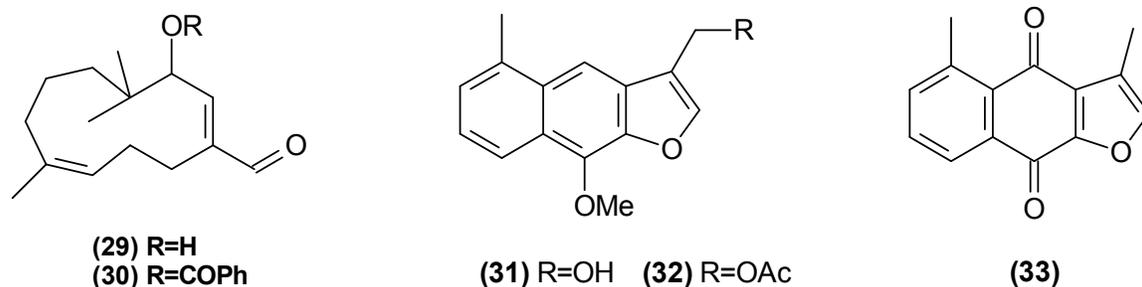
**Tabela 2:** Sesquiterpenóides de espécies do gênero *Trichilia*.

Espécie <sup>ref.</sup>	Parte da espécie	Sesquiterpenóides
<i>T. catigua</i> <sup>28</sup>	Cascas do caule	7-hidroxi-1-oxo-14-norcalameneno <b>(27)</b> 7,14-hidroxicalameneno <b>(28)</b>
<i>T. clausenii</i> <sup>81,82</sup>	Galhos	$\beta$ -Eudesmol <b>(14)</b> Criptomeridiol <b>(16)</b> Germacra-3,10(14)-dien-9,11-diol-4-carbaldeído <b>(17)</b> 14-Hidroxi-14-epoxi-14-germacra <b>(18)</b> Germacra-10(14)-en-9,11,15-triol <b>(19)</b>
	Folhas	Epóxido de cariofileno <b>(23)</b>
<i>T. cuneata</i> <sup>25</sup>	Cascas do tronco e folhas	13-Hidroxi-14-nordesidrocacalohastina <b>(31)</b> 13-Acetoxi-14-nordesidrocacalohastina <b>(32)</b> Maturinona <b>(33)</b>
<i>T. emetica</i> <sup>51</sup>	Folhas	1,8-cycloundecadien-1-carboxaldeído,3-hidroxi-4,4,8-trimetil; kurubash aldeído <b>(29)</b> 1,8-cycloundecadiene-1-carboxaldeído,3-benzoiloxi-4,4,8-trimetil; kurubash aldeído benzoato <b>(30)</b>
<i>T. lepidota</i> <sup>82</sup>	Folhas	Espatuleno <b>(21)</b> Epóxido de humuleno <b>(22)</b> Epóxido de cariofileno <b>(23)</b>

**Tabela 2:** Sesquiterpenóides de espécies do gênero *Trichilia* (Continuação).

<i>T. quadrijuga</i> <sup>85,86</sup>	Galhos	Quadrijugol ( <b>20</b> )
		Kutidiol ( <b>15</b> )
<i>T. silvatica</i> <sup>96</sup>	Folhas	Espatulenol ( <b>21</b> )
	Folhas	(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> ,6 <i>R</i> ,7 <i>R</i> )-humuleno-2,3;6,7-diepóxido ( <b>24</b> )
		(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> ,6 <i>R</i> ,7 <i>R</i> )-humuleno-2,3;6,7-diepóxido ( <b>25</b> )
		Mustacona ( <b>26</b> )

**Figura 4:** Sesquiterpenóides de espécies do gênero *Trichilia*.



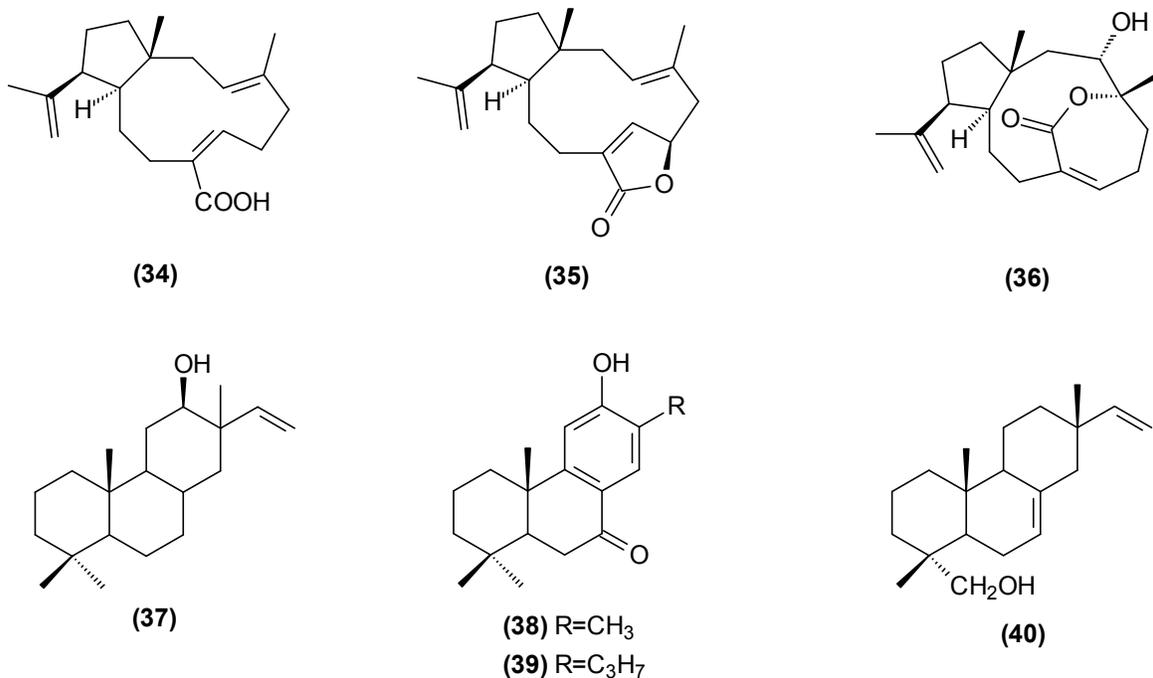
**Figura 4:** Sesquiterpenóides de espécies do gênero *Trichilia* (Continuação).

### 5.3.2 – DITERPENOS

Os diterpenóides são gerados pela adição de uma molécula de difosfato de isoprenila a uma de bisfosfato de farnesila (PPF) gerando o difosfato de geranilgeranila (PPGG) que sofre ciclizações e rearranjos do tipo Wagner-Meerwein gerando uma diversidade de estruturas com vinte átomos de carbonos (DEWICK, 2004). Das espécies de *Trichilia* estudadas até o momento apenas as espécies *chilia trifolia* (dolabellas) e *heudellotti* (tricíclicos) apresentaram diterpenóides em sua constituição química (**Tabela 3**).

**Tabela 3:** Diterpenóides de espécies do gênero *Trichilia*.

Espécie <sup>ref.</sup>	Parte da espécie	Diterpenóides
<i>T. heudellotti</i> <sup>2</sup>	Folhas	12 $\beta$ -Hidroxisandaracopimar-15-eno ( <b>37</b> ) Ninbiol ( <b>38</b> ) 7-Cetuferruginol ( <b>39</b> ) Isopimarinol ( <b>40</b> )
<i>T. trifolia</i> <sup>84</sup>	Madeira	Ácido (1 <i>R</i> ,3 <i>E</i> ,7 <i>Z</i> ,11 <i>S</i> ,12 <i>S</i> )-dolabella-3,7,18-trien-17-óico ( <b>34</b> ) (1 <i>R</i> ,3 <i>E</i> ,6 <i>R</i> ,7 <i>Z</i> ,11 <i>S</i> ,12 <i>S</i> )-Dolabella-3,7,18-trien-4,17-olideo ( <b>35</b> ) (1 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,4 <i>R</i> ,7 <i>Z</i> ,11 <i>S</i> ,12 <i>S</i> )-3-Hidroxidolabella-7,18-dien-4,17-olideo ( <b>36</b> )

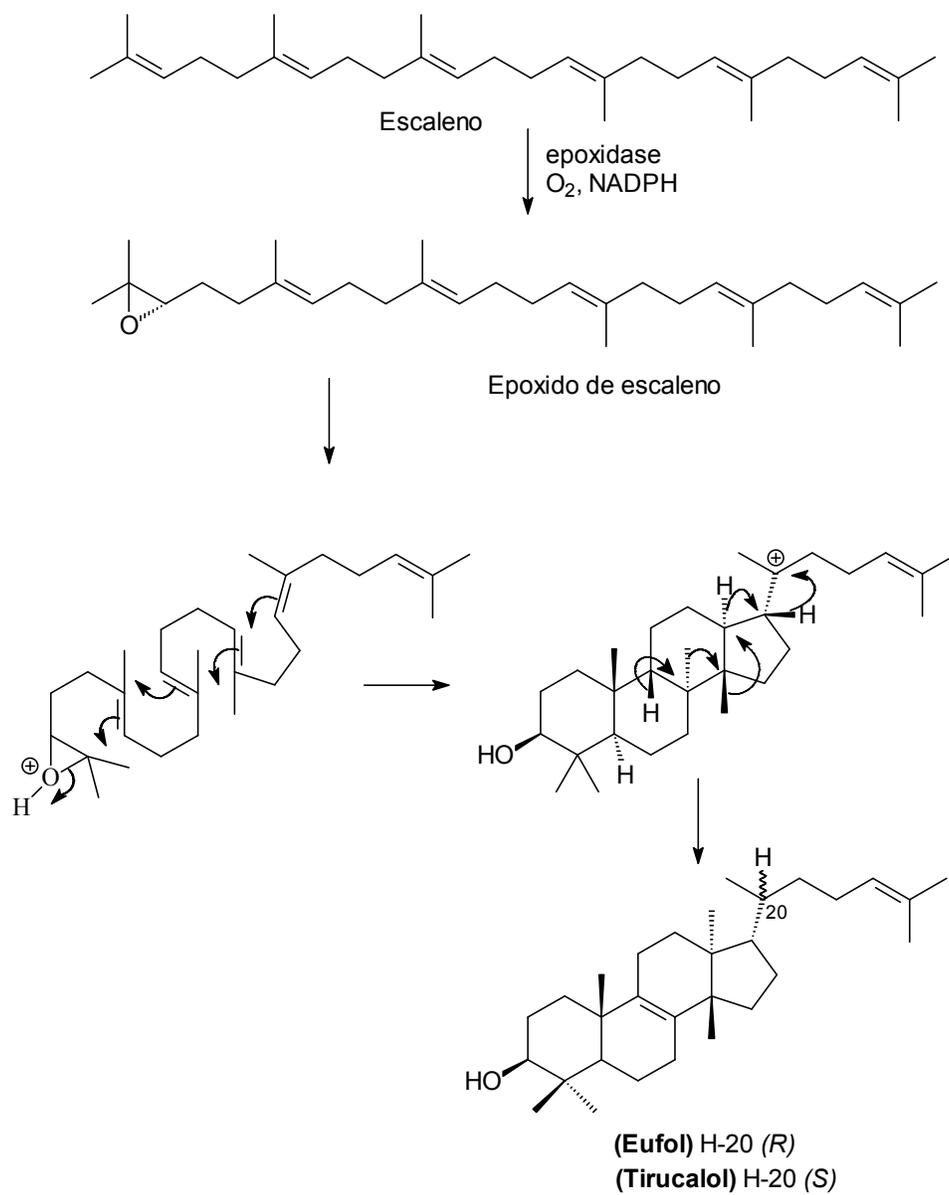


**Figura 5:** Diterpenóides de espécies do gênero *Trichilia*.

### 5.3.3 – TRITERPENOS

Os triterpenos são produtos naturais que pertencem à classe dos terpenos, são moléculas constituídas de trinta átomos de carbonos, seis unidades isoprênicas (com cinco átomos de carbonos), ligadas entre si, orientadas em sentido inverso. Os triterpenóides são formados a partir da fusão de duas moléculas de difosfato de farnesila (PPF), originando o esqualeno que sofre epoxidação em uma de suas extremidades levando a formação do epóxido de esqualeno, que cicliza-se formando o eufol ou tirucalol precursores dos triterpenóides (Figura 6) (DEWICK, 2004).

A estereoquímica dos triterpenóides é proveniente das conformações em que os ciclos se encontram, originando vários esqueletos carbônicos que podem sofrer reações químicas gerando uma grande quantidade de classes de triterpenóides, dentre elas as mais representativas nas espécies do gênero *Trichilia* são: os tirucalanos, os cicloartanos, os pentacíclicos e os triterpenos com o anel A-seco (DEWICK, 2004).



**Figura 6:** Biossíntese dos precursores dos triterpenóides.

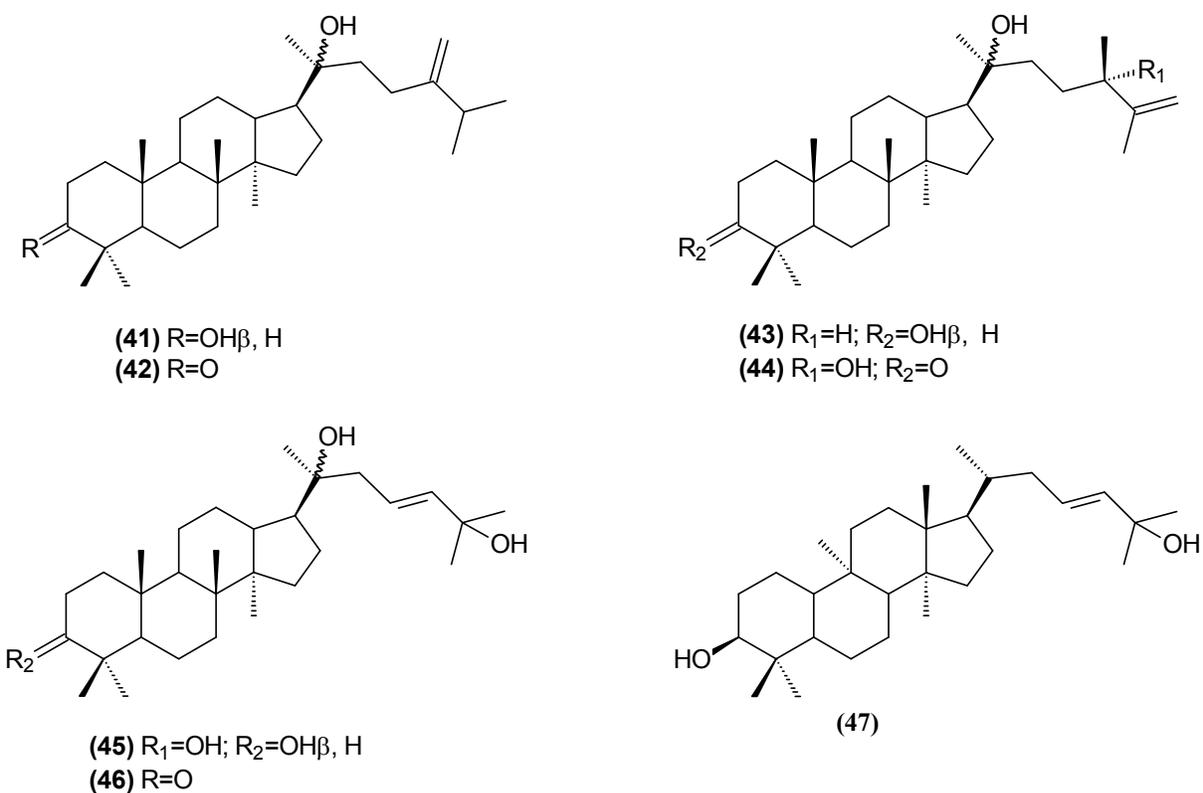
### 5.3.3.1 – TRITERPENOS TETRACÍCLICOS

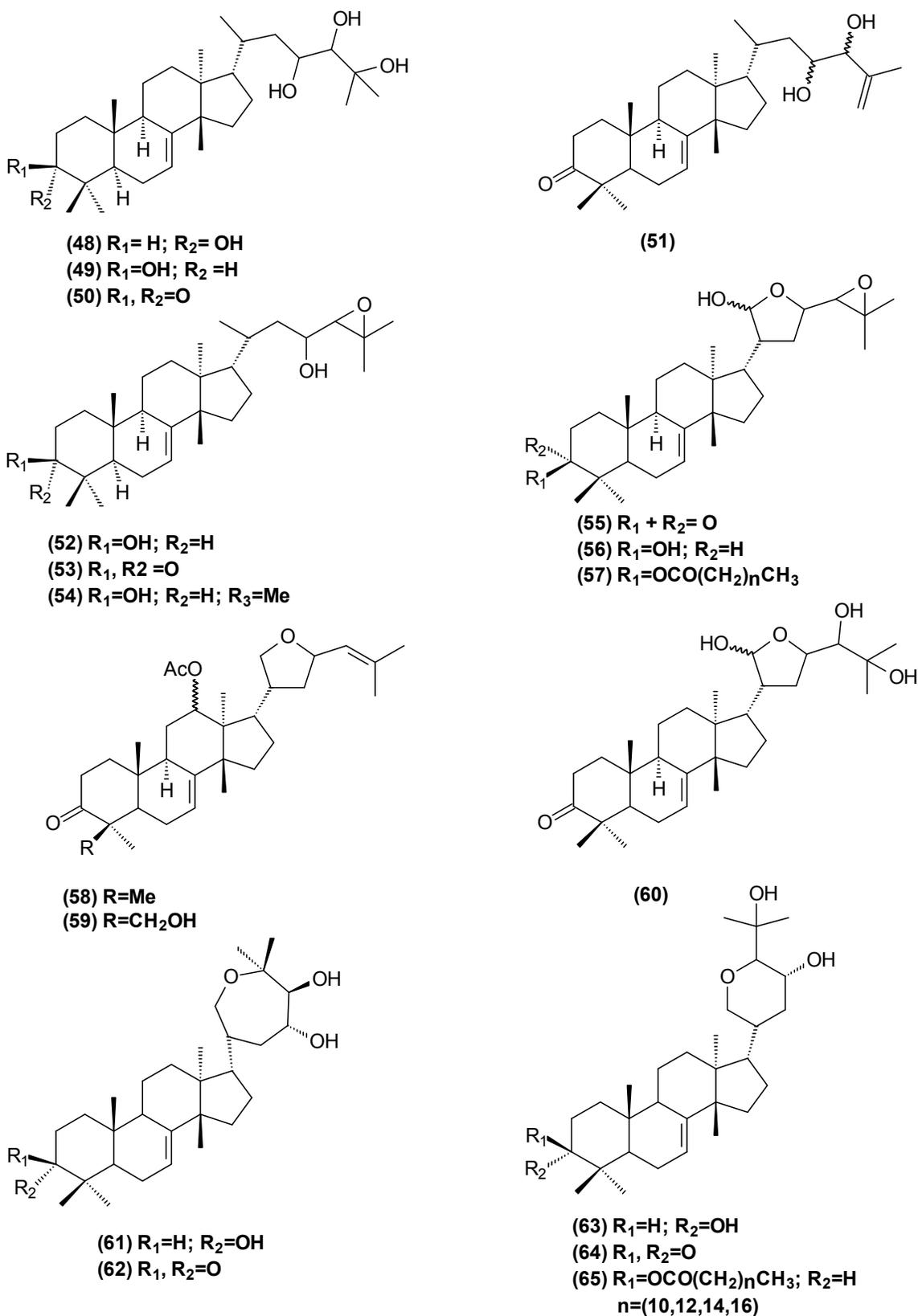
**Tabela 4:** Triterpenóides tetracíclicos de espécies do gênero *Trichilia*.

Espécie <sup>ref.</sup>	Parte da espécie	Triterpenóides tetracíclicos
<i>T. connaroides</i> <sup>38</sup>	Pericarpos	Melianona <b>(55)</b>
		Melianol <b>(56)</b>
		Lipomelianol <b>(57)</b>
		Melianodiol <b>(60)</b>
		Dihidroniloticina <b>(59)</b>
		Lipo-3-episapelina A <b>(65)</b>
<i>T. estipulata</i> <sup>19</sup>	Folhas	Vellozol <b>(41)</b>
		Vellozona <b>(42)</b>
		Carnaubadiol <b>(43)</b>
		Carnaúba-21-ol-3-ona <b>(44)</b>
		Fouqueriol <b>(45)</b>
		Isofouqueriona <b>(46)</b>
<i>T. hirta</i> <sup>13</sup>	Frutos	Melianona <b>(55)</b>
		Melianol <b>(56)</b>
		Bourjotinolona A <b>(64)</b>
<i>T. hispida</i> <sup>39, 40, 41</sup>	Folhas	Hispidol A <b>(48)</b>
		Hispidol B <b>(49)</b>
		Hispidona <b>(62)</b>
		Bourjotinolona A <b>(64)</b>
		Sapelima A <b>(63)</b>
		Sapelima B <b>(61)</b>
<i>T. lepidota</i> <sup>100, 101</sup>	Folhas	Nomes ainda não identificados <b>(66-69)</b>
<i>T. prieuriana</i> <sup>70,71</sup>	Folhas	Prieurona <b>(58)</b>
		29-Hidroxipreuriona <b>(59)</b>
		Prieurianosideo <b>(70)</b>
<i>T. quadrijuga</i> <sup>85</sup>	Folhas	Diidroniloticina <b>(52)</b>

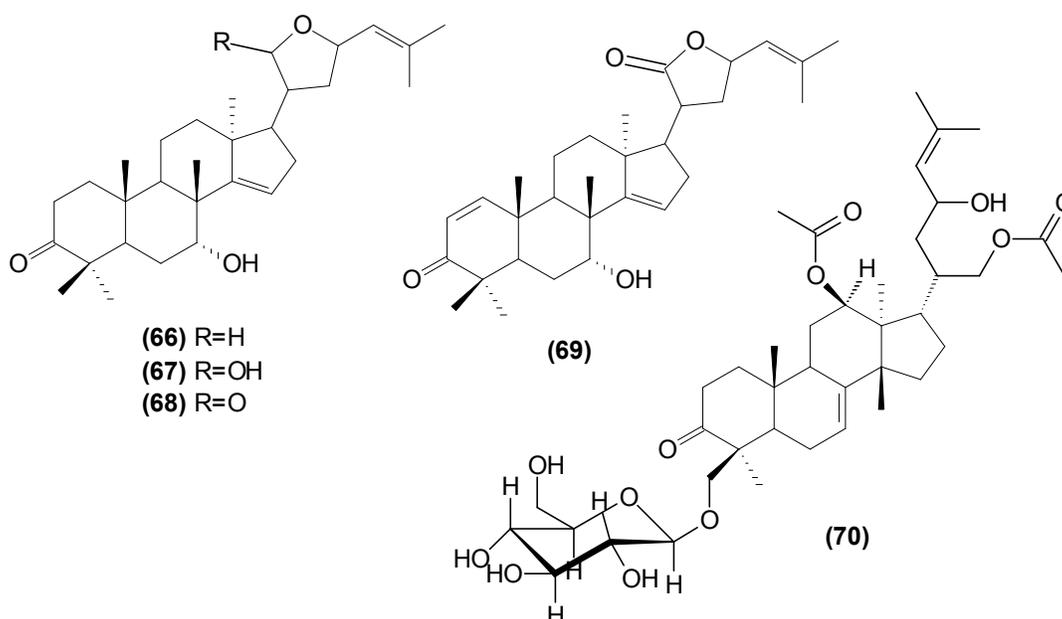
**Tabela 4:** Triterpenóides tetracíclicos de espécies do gênero *Trichilia* (Cont.)

<i>T. quadrijuga</i> <sup>85</sup>	Folhas	Niloticina ( <b>53</b> ) Bourjotinolona B ( <b>51</b> ) Piscidinol A ( <b>50</b> )
<i>T. reticulata</i> <sup>36</sup>	Folhas	Dihydroxiniloticina ( <b>52</b> ) Melianona ( <b>55</b> ) Melianodiol ( <b>60</b> ) 9,19-ciclanost-23-ene-3,25 (3 $\beta$ , 23E) ( <b>47</b> )
<i>T. schomburgkii</i> <sup>42,102</sup>	Folhas	Piscidinol A ( <b>50</b> ) Niloticina ( <b>53</b> ) Dihydroxiniloticina ( <b>52</b> ) Hispidol B ( <b>49</b> ) Bourjotinolona A ( <b>64</b> )

**Figura 7:** Triterpenóides tetracíclicos de espécies do gênero *Trichilia*



**Figura 7:** Triterpenóides tetracíclicos de espécies do gênero *Trichilia* (Continuação).

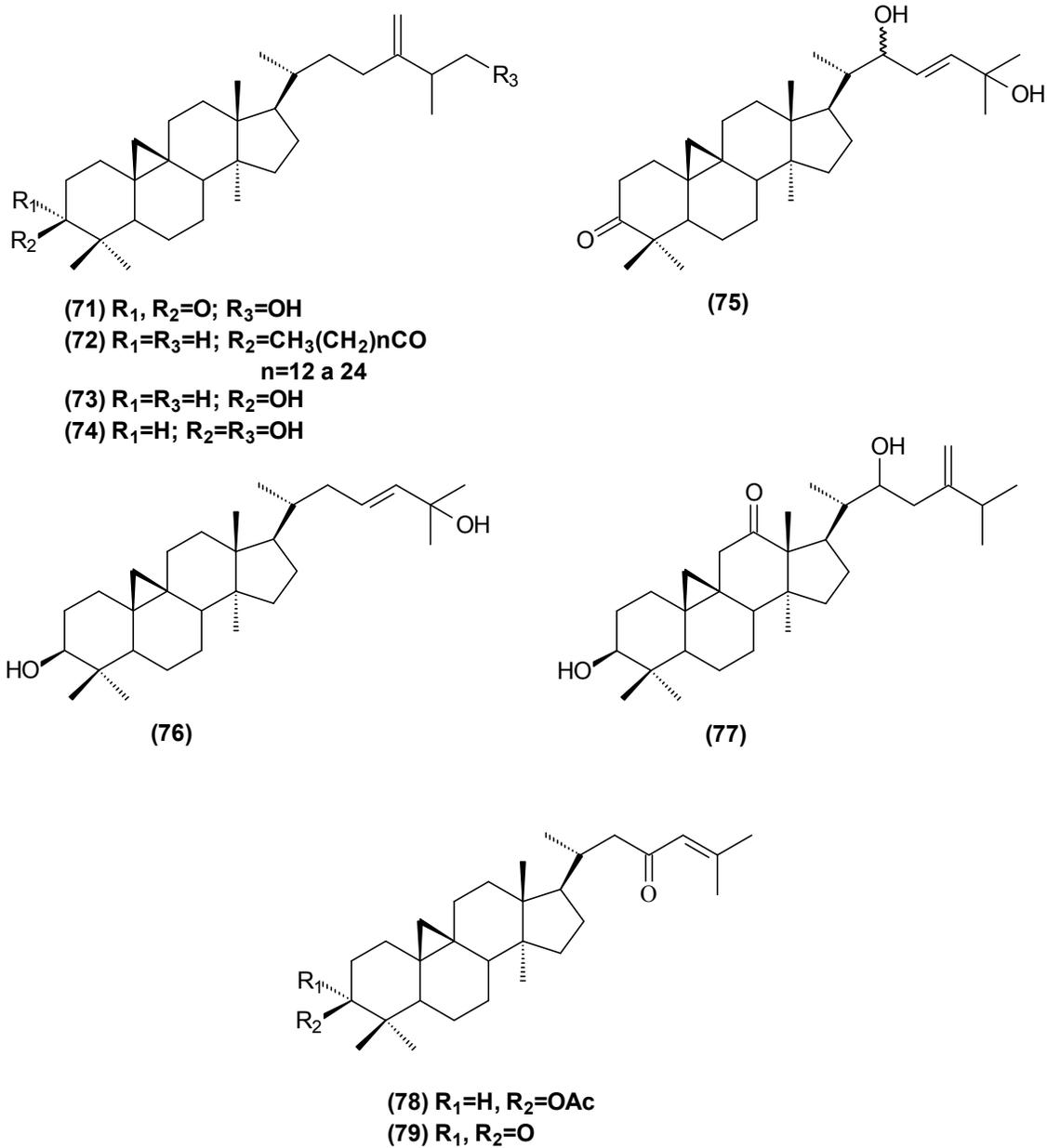


**Figura 7:** Triterpenóides tetracíclicos de espécies do gênero *Trichilia* (Continuação).

### 5.3.3.2 – TRITERPENOS CICLOARTÂNICOS

**Tabela 5:** Triterpenóides cicloartânicos isolados de espécies do gênero *Trichilia*.

Espécie <sup>ref.</sup>	Parte da Espécie	Triterpenóides cicloartânicos
<i>T. casaretti</i> <sup>4</sup>	Folhas	12-oxo-24metileno-cicloartan-3 $\beta$ ,22-diol ( <b>77</b> )
<i>T. clausenii</i> <sup>81,82</sup>	Folhas	24-Metileno-26-hidroxicicloartan-3-ona ( <b>71</b> ) 24-Metilenocicloartanol eterificado por ácido graxo ( <b>72</b> )
	Galhos	22,25-Diidroxi-9 $\beta$ ,19-ciclolanost-23-en-3-ona ( <b>75</b> )
<i>T. dregeana</i> <sup>26</sup>	Folhas	Cicloarta-23-eno-3 $\beta$ ,25-diol ( <b>76</b> )
<i>T. pallida</i> <sup>23</sup>	Folhas	24-Metilenocicloarta-3 $\beta$ -ol ( <b>73</b> )
		24-Metilenocicloarta-3 $\beta$ -26-diol ( <b>74</b> )
		Cicloarta-23-eno-3 $\beta$ ,25-diol ( <b>76</b> )
<i>T. reticulata</i> <sup>36</sup>	Folhas	9,19-Cyclolartano-24-ene-3,23-dione ( <b>79</b> )
		9,19-Cyclolartano-24-en-23-one, 3-(acetyloxy) ( <b>78</b> )
		Cicloarta-23-eno-3 $\beta$ ,25-diol ( <b>76</b> )

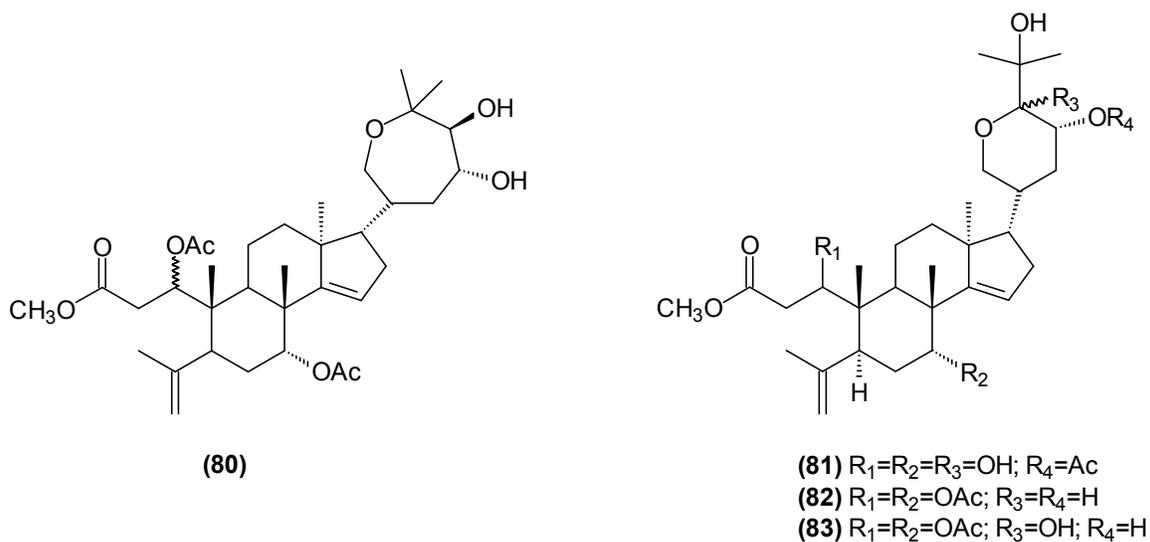


**Figura 8:** Triterpenóides cicloartânicos de espécies do gênero *Trichilia*.

## 5.3.3.3 – TRITERPENOS COM O ANEL A-SECO

**Tabela 6:** Triterpenóides com anel A-seco de espécies do gênero *Trichilia*.

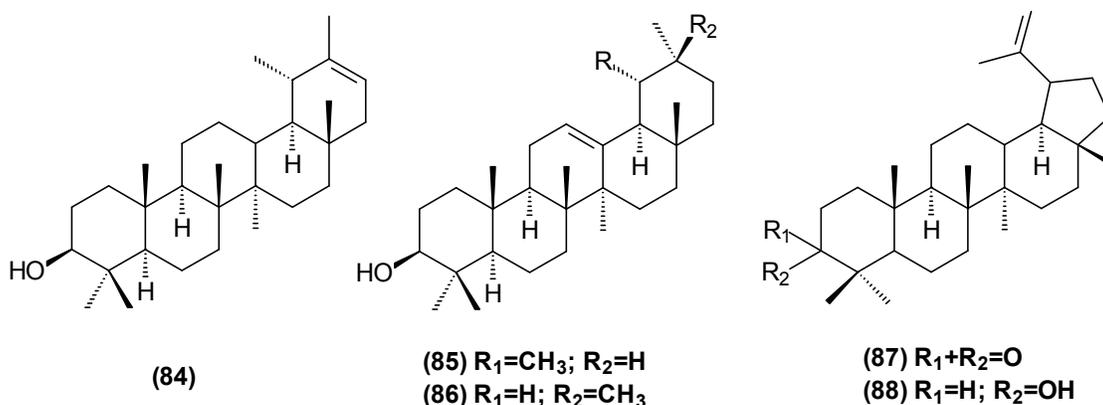
Espécie <sup>ref.</sup>	Parte da Espécie	Triterpenóides com anel A-seco
<i>T. elegans</i> <sup>30</sup>	Sementes	Metil-1ξ:, 7( <i>R</i> )-diacetoxi-23( <i>R</i> ), 25( <i>S</i> )-dihidroxi-20( <i>S</i> )-21, 25-epoxi-3, 4-seco-apotirucall-4(28), 4(15)-dien-3-oato ( <b>80</b> ) Metil-1ξ:, 7( <i>R</i> )-diacetoxi-3 <i>R</i> , 25-dihidroxi-20 <i>S</i> , 24( <i>R</i> )-21, 24-epoxi-3, 4-seco-apotirucall-4(28), 14(15)-dien-3-oato ( <b>82</b> ) Metil-1ξ:, 7( <i>R</i> )-diacetoxi-23( <i>R</i> ), 24, 25-trihidroxi-20( <i>S</i> )-21, 24-epoxi-3, 4-seco-apotirucall-4(28), 14(15)-dien-3-oato ( <b>83</b> )
<i>T. emetica</i> <sup>34</sup> ( <i>T. roka</i> )	Cascas do caule	Metil-1( <i>S</i> ), 23( <i>R</i> )-diacetoxi-7( <i>R</i> ), 24, 25-trihidroxi-20( <i>S</i> )-21, 24-epoxi-3, 4-seco-apotirucalla-4(28), 14(15)-dien-3-oato ( <b>81</b> )

**Figura 9:** Triterpenóides com anel A-seco de espécies do gênero *Trichilia*.

### 5.3.3.4 – TRITERPENOS PENTACÍCLICOS

**Tabela 7:** Triterpenóides pentacíclicos de espécies do gênero *Trichilia*.

Espécie <sup>ref.</sup>	Parte da Espécie	Triterpenóides pentacíclicos
<i>T. ramalhoi</i> <sup>3</sup>	Folhas	Lupenona (87) Lupeol (88)
<i>T. silvatica</i> <sup>96</sup>	Folhas	Pseudotaraxasterol (84) $\alpha$ -amirina (85) $\beta$ -amirina (86) Lupeol (87)

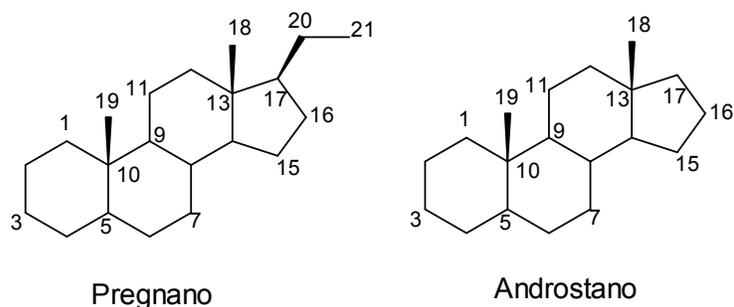


**Figura 10:** Triterpenóides pentacíclicos de espécies do gênero *Trichilia*.

### 5.3.4– ESTERÓIDES

#### 5.3.4.1– ESTERÓIDES PREGNANOS E ANDROSTANOS

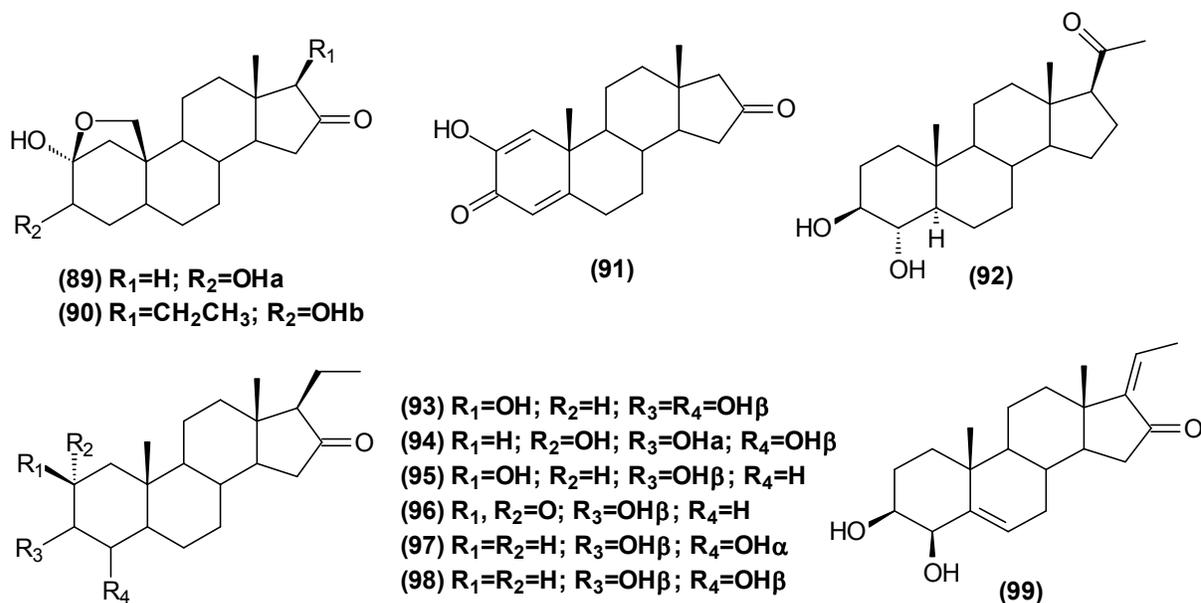
Os esteróides pregnanos possuem 21 átomos de carbono, grupos metílicos nos carbonos C-10 e C-13 e dois átomos de carbonos na cadeia lateral em C-17. Os esteróides androstanos possuem 19 átomos de carbono proveniente da perda de dois átomos de carbono da cadeia lateral em C-17. Essas classes de substâncias são bioproduzidas através da utilização do colesterol como precursor (PUPO, 1997).



**Figura 11:** Esqueletos carbônicos dos esteróides pregnano e androstano.

**Tabela 8:** Esteróides pregnanos e androstano de espécies do gênero *Trichilia*.

Espécie <sup>ref.</sup>	Parte da Espécie	Esteróides pregnanos e androstano
<i>T. americana</i> <sup>72</sup>	Madeira	2-Hidroxiandrosta-1,4-dieno-3,16 diona ( <b>91</b> ) (Trichiliasterona B)
<i>T. claussenii</i> <sup>80, 81</sup>	Galhos	2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ -Dihidroxiandrostan-16-ona 2 $\beta$ ,19-hemicetal ( <b>89</b> ) 2 $\alpha$ ,3 $\beta$ -Hidroxipregnan-16-ona 2 $\beta$ ,19-hemicetal ( <b>90</b> ) 2 $\beta$ ,3 $\beta$ ,4 $\beta$ -Trihidroxipregnan-16-ona ( <b>93</b> ) 2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,4 $\beta$ -Trihidroxipregnan-16-ona ( <b>94</b> ) 2 $\beta$ ,3 $\beta$ -Dihidroxipregnan-16-ona ( <b>95</b> )
<i>T. hirta</i> <sup>16, 72</sup>	Madeira e casca	3-Hidroxipregnan-2,16-diona ( <b>96</b> ) (Trichiliasterona A) 2-Hidroxiandrosta-1,4-dieno- 3,16 diona ( <b>91</b> ) (Trichiliasterona B)
<i>T. connaroides</i> <sup>107, 109</sup>	Ramos e folhas	3 $\beta$ ,4 $\alpha$ -Dihidroxipregnan-21-ona ( <b>92</b> ) 3 $\beta$ ,4 $\alpha$ -Dihidroxipregnan-16-ona ( <b>97</b> )
<i>T. quadrijuga</i> <sup>85</sup>	Galhos	2 $\beta$ ,3 $\beta$ ,4 $\beta$ -Trihidroxipregnan-16-ona ( <b>93</b> ) 3 $\beta$ ,4 $\beta$ -Dihidroxipregnan-16-ona ( <b>98</b> )
<i>T. shomburgkii</i> <sup>42</sup>	Raízes	2 $\beta$ ,3 $\beta$ ,4 $\beta$ -Trihidroxipregnan-16-ona ( <b>93</b> ) 2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,4 $\beta$ -Trihidroxipregnan-16-ona ( <b>94</b> )
<i>T. reticulata</i> <sup>36</sup>	Folhas	Volkendousina ( <b>99</b> )



**Figura 12:** Esteróides pregnanos e androstano de espécies do gênero *Trichilia*.

### 5.3.4.2– FITOESTERÓIDES

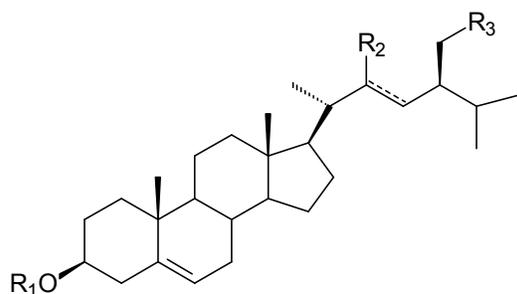
Os esteróides são sintetizados a partir do esqualeno formando o cicloartenol em plantas, esse composto sofre perdas de três grupos metílicos formando os esteróides. Os fitoesteróides são frequentemente encontrados em espécies do reino vegetal, sendo os mais comuns sitosterol e estigmasterol, identificados, na maioria das vezes, em misturas devido às suas semelhanças estruturais (MOREIRA, 2001).

**Tabela 9:** Fitoesteróides de espécies do gênero *Trichilia*.

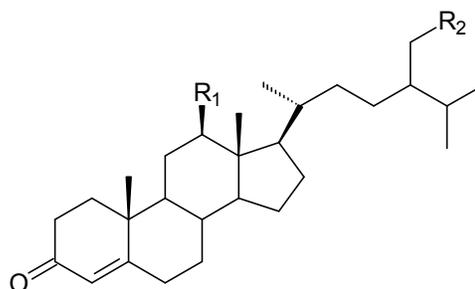
Espécie <sup>ref.</sup>	Parte da espécie	Fitoesteróides
<i>T. clausenii</i> <sup>81,82</sup>	Folhas	$\beta$ -sitosterol ( <b>100</b> ) Estigmasterol ( <b>102</b> ) 3-O- $\beta$ -glicopiranosil sitosterol ( <b>104</b> ) 3-O- $\beta$ -glicopiranosil estigmasterol ( <b>105</b> ) $\beta$ -sitosterol esterificado ( <b>106</b> ) Estigmasterol esterificado ( <b>107</b> )

**Tabela 9:** Fitoesteróides de espécies do gênero *Trichilia*. (Continuação)

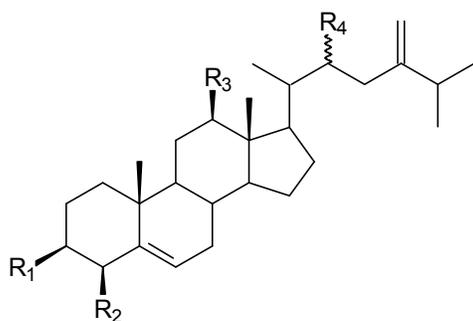
<i>T. lepidota</i> <sup>82, 101</sup>	Folhas	24-Metileno-12-β-hidroxicolesterol ( <b>113</b> )
		3-Palmitato de 24-metil-12-hidroxicolest-5-eno ( <b>114</b> )
		24-Metil-12-β-hidroxicolest-4-en-3-ona ( <b>108</b> )
		Estigmasterol ( <b>102</b> )
		β-sitosterol ( <b>100</b> )
		Campesterol ( <b>103</b> )
<i>T. pallida</i> <sup>23</sup>	Folhas	24-Metileno-3β,4β,22-triidroxicolesterol ( <b>111</b> )
		24-Metileno-3,22-diidroxicolesterol ( <b>112</b> )
		24-Metilenocolesterol ( <b>110</b> )
<i>T. ramalhoi</i> <sup>3</sup>	Folhas	Estigmasterol ( <b>102</b> )
		β-Sitosterol ( <b>100</b> )
<i>T. elegans</i> <sup>27, 31, 54</sup>	Frutos	Estigmasterol ( <b>102</b> )
		β-Sitosterol ( <b>100</b> )
		Sitosterona ( <b>109</b> )
		Campesterol ( <b>103</b> )
		3-O-β-glicopiranosilsitosterol ( <b>104</b> )
<i>T. quadrijuga</i> <sup>85</sup>	Folhas	β-Sitosterol ( <b>100</b> )
		Itesmol ( <b>101</b> )
		Estigmasterol ( <b>102</b> )
<i>T. estipulata</i> <sup>19</sup>	Galhos	3-O-β-glicopiranosilsitosterol ( <b>104</b> )
	Casca	3-O-β-glicopiranosilsitosterol ( <b>104</b> )
	do caule	7-oxo-24β, sitosterol ( <b>115</b> )
		7-oxo-24α-sitosterol ( <b>116</b> )
	Folhas	β-Sitosterol ( <b>100</b> )
<i>T. catigua</i> <sup>54</sup>	Folhas	Sitosterona ( <b>109</b> )
		3-O-β-glicopiranosilsitosterol ( <b>104</b> )
<i>T. Silvatica</i> <sup>96</sup>	Folhas	β-Sitosterol ( <b>100</b> )
<i>T. reticulata</i> <sup>36</sup>	Folhas	24-Metileno-3β,4β,22-triidroxicolesterol ( <b>111</b> )



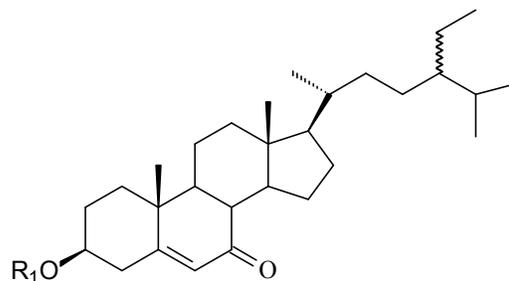
- (100)  $R_1 = R_2 = H$ ;  $R_3 = CH_3$ ; 22,23-dihidro  
 (101)  $R_1 = H$ ;  $R_2 = OH$ ;  $R_3 = CH_3$ ; 22,23-dihidro  
 (102)  $R_1 = R_2 = H$ ;  $R_3 = CH_3$ ;  $\Delta^{22}$   
 (103)  $R_1 = R_2 = R_3 = H$ ; C22,23-dihidro  
 (104)  $R_1 = \text{glyc}$ ;  $R_2 = H$ ;  $R_3 = CH_3$ ; 22,23-dihidro  
 (105)  $R_1 = \text{glyc}$ ;  $R_2 = H$ ;  $R_3 = CH_3$ ;  $\Delta^{22}$   
 (106)  $R_1 = CO(CH_2)_nCH_3$ ;  $R_2 = H$ ;  $R_3 = CH_3$ ; 22,23-dihidro  
 (107)  $R_1 = CO(CH_2)_nCH_3$ ;  $R_2 = H$ ;  $R_3 = CH_3$ ;  $\Delta^{22}$



- (108)  $R_1 = OH$ ;  $R_2 = H$   
 (109)  $R_1 = H$ ;  $R_2 = CH_3$



- (110)  $R_1 = OH$ ;  $R_2 = R_3 = R_4 = H$   
 (111)  $R_1 = R_2 = R_4 = OH$ ;  $R_3 = H$   
 (112)  $R_1 = R_4 = OH$ ;  $R_2 = R_3 = H$   
 (113)  $R_1 = OH$ ;  $R_2 = H$ ;  $R_3 = OH$ ;  $R_4 = H$   
 (114)  $R_1 = OCO(CH_2)_{14}CH_3$ ;  $R_2 = H$ ;  $R_3 = OH$ ;  $R_4 = H$



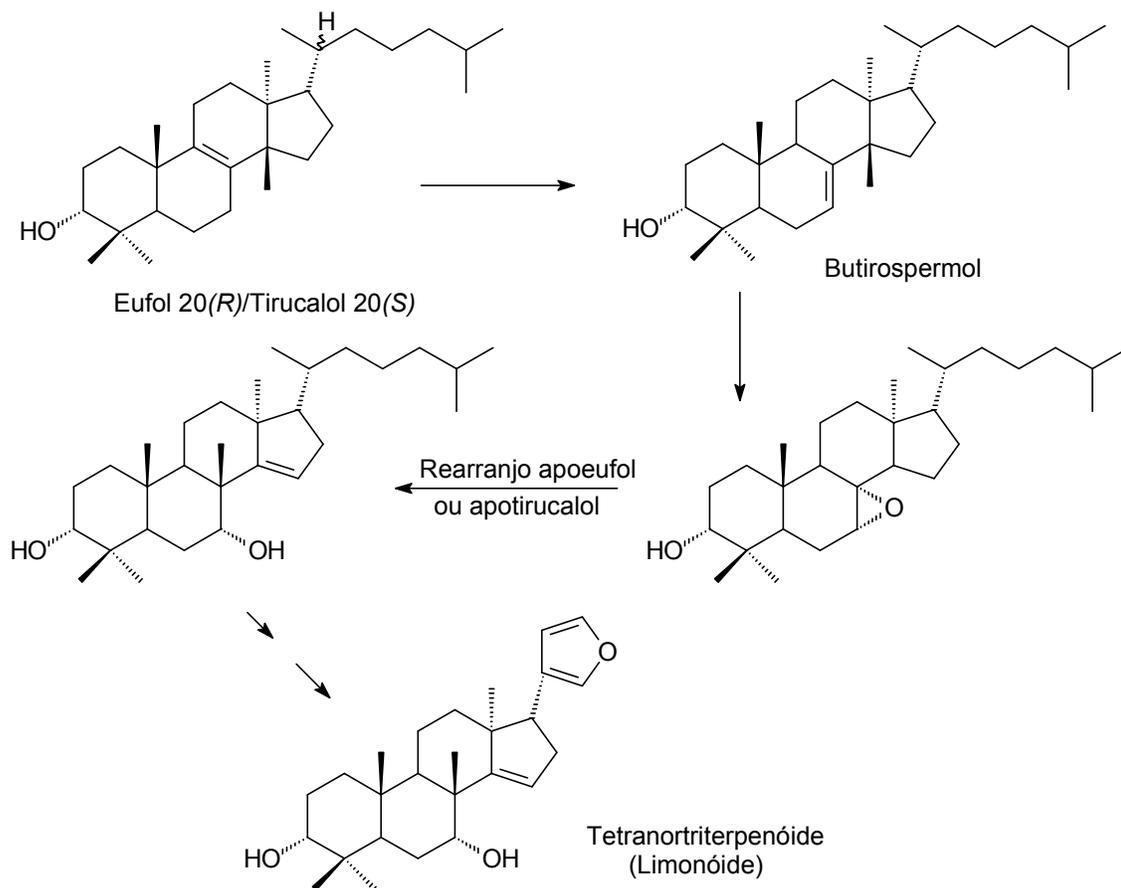
- (115)  $CH_2CH_3\beta$   
 (116)  $CH_2CH_3\alpha$

Figura 13: Fitoesteróides de espécies do gênero *Trichilia* (Continuação).

### 5.3.5- LIMONÓIDES

Os limonóides são tetratriterpenóides conhecidos como meliacinas e são assim denominados devido ao seu sabor amargo, sendo predominante na família Meliaceae. Somente outras duas famílias também possuem essa classe de metabólitos: a Rutaceae e a Cneoraceae (MOREIRA, 2001 e VIEIRA, 2006).

A rota biossintética de limonóides em plantas possui como precursor um triterpeno tetracíclico da série eufol (*R*) ou tirucalol (*S*), dando origem a diversos tipos de limonóides, os quais perderam quatro átomos de carbono de sua estrutura original, após oxidações e rearranjos como demonstrado na figura a baixo (VIEIRA, 2007 e RODRIGUES, 2009).



**Figura 14:** Rota biossintética para Limonóides (VIEIRA,2007).

Vários limonóides possuem atividades biológicas conhecidas, como: anticancerígena, antiparasitária, antifúngica, antiviral, antimalárica, antidiabética, bactericida, contraceptivo vaginal e principalmente inseticida (RODRIGUEZ et al., 2003 e PUPO et al., 1997).

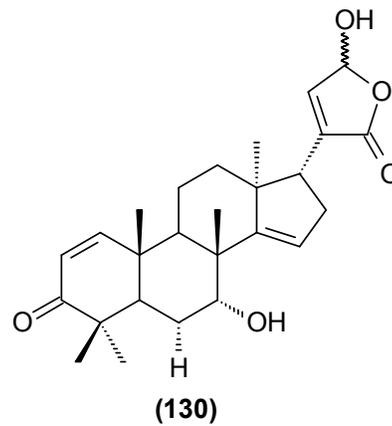
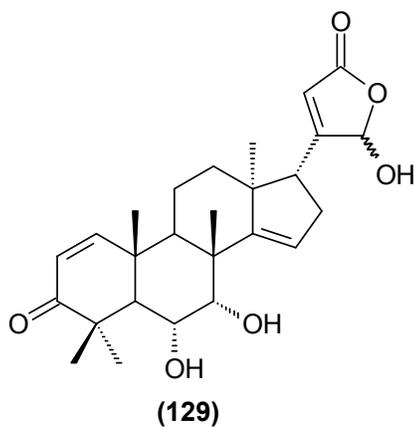
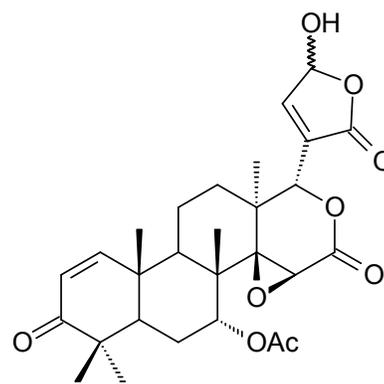
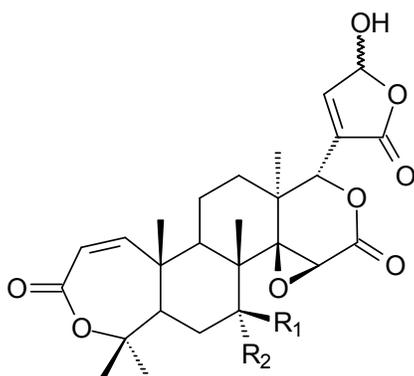
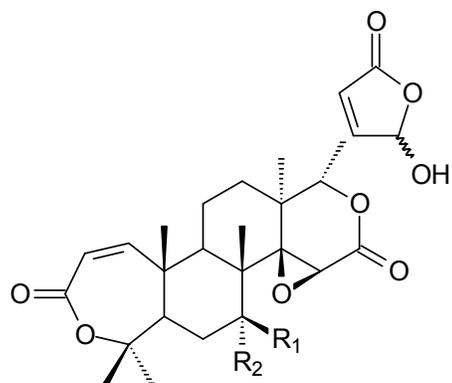
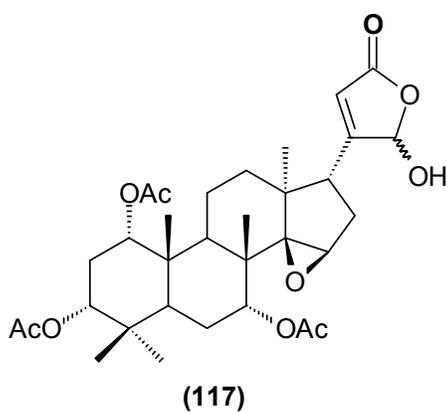
Os limonóides que apresentam o anel C-seco, possuem maior atividade contra insetos e, até o momento, são encontrados e, maior quantidade em espécies dos gêneros *Melia* e *Azadirachta*. Sendo que na espécie *T. heudelotti* foi isolado um limonóide com anel C-seco, a heudebolina, aumentando o interesse do estudo do gênero *Trichilia* (PUPO, 1997).

Os limonóides mais comuns no gênero *Trichilia*, possuem os quatros anéis intactos ou os anéis A,B-seco, dentre esses os que apresentaram maior atividade frente a insetos são aqueles que possuem um anel epóxido entre os carbonos 14 e 15, ou uma ponte éter entre os carbonos 19 e 28, como as trichilina A **(186)** (**Figura 16**) (PUPO, 1997).

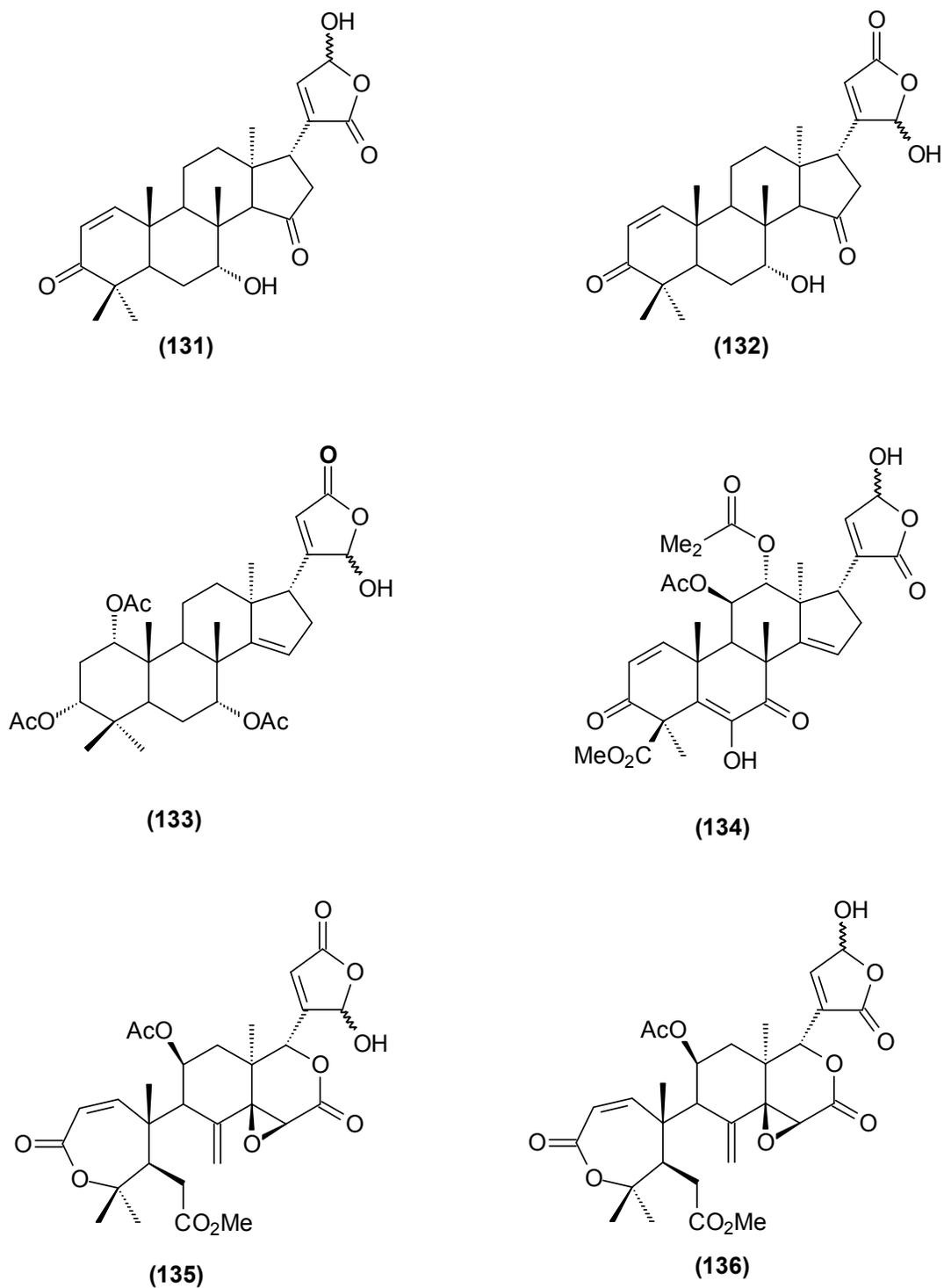
### 5.3.5.1- LIMONÓIDES DO TIPO MELIACINA

**Tabela 10:** Limonóides do tipo Meliacina de espécies do gênero *Trichilia*.

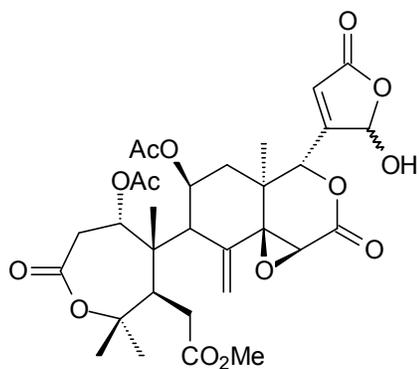
Espécie <sup>ref.</sup>	Parte da espécie	Meliacinas
<i>T. catigua</i> <sup>55</sup>	Frutos	Fotogedunina A ( <b>127</b> ) Fotogedunina B ( <b>128</b> )
<i>T. elegans</i> <sup>27, 29, 31</sup>	Sementes	7-Desoxo-7 $\beta$ -acetoxikihadanins A ( <b>118</b> ) 7-Desoxo-7 $\beta$ -acetoxikihadaninas B ( <b>124</b> ) 7-Desoxo-7 $\beta$ -hidroxikihadaninas A ( <b>120</b> ) 7-Desoxo-7 $\beta$ -hidroxikihadaninas B ( <b>123</b> ) 7-Desoxo-7 $\alpha$ -acetoxikihadanina A ( <b>119</b> ) 7-Desoxo-7 $\alpha$ -acetoxikihadanina B ( <b>125</b> ) 7-Desoxo-7 $\alpha$ -hidroxikihadanina A ( <b>121</b> ) Kihadanina A ( <b>122</b> ) Kihadanina B ( <b>126</b> ) Elegantina A ( <b>137</b> ) Elegantita B ( <b>136</b> ) 1,2-dihidro-1 $\alpha$ -acetoxielegantina A ( <b>135</b> ) 1,2-dihidro 1 $\alpha$ -acetoxielegantina B ( <b>138</b> )
<i>T. estipulata</i> <sup>19</sup>	Casca do caule	7-Desacetil-21-hidroxineotrichilenonelideo ( <b>129</b> ) 7 $\alpha$ -23-Dihidroxi-3-oxo-24,25,26,27-tetranorapotiru call-1,14,20(22)-trien-21,23-olideo ( <b>130</b> ) 7-Desacetil-23-hidroxineotrichilenonelideo ( <b>131</b> ) 21-Hidroxineotrichilenonelinea ( <b>132</b> )
<i>T. havanensis</i> <sup>5,89</sup>	Sementes Frutos	Hidroxibutenolideo ( <b>117</b> ) Carda-14,20(22)-dienolideo,1,3,7-tris(acetiloxi)-21-hidroxi-4,4,8-trimetil-1 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,13 $\alpha$ ,17 $\alpha$ ,21R ( <b>135</b> )
<i>T. hirta</i> <sup>20</sup>	Frutos	Metil-11 $\beta$ -acetoxi-6-hidroxi-12 $\alpha$ (2-metil-propiloxi)-3,7-dioxo-1,5,14,20,22-meliacapentaen-29-oato ( <b>133</b> )
<i>T. rubescens</i> <sup>44,45</sup>	Folhas	Trichirubuna A ( <b>139</b> ) Trichirubuna B ( <b>140</b> )



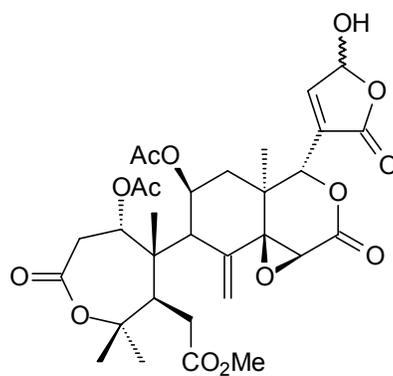
**Figura 15:** Limonóides do tipo meliacinas de espécies do gênero *Trichilia*



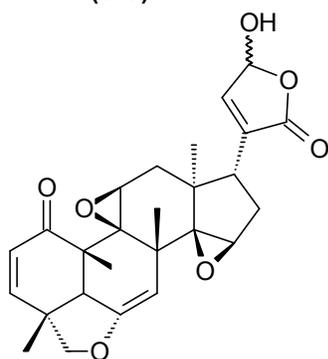
**Figura 15:** Limonóides do tipo meliacinas de espécies do gênero *Trichilia*  
(Continuação)



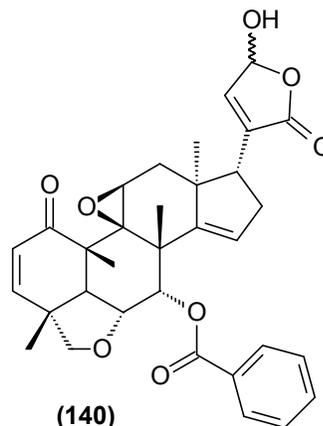
(137)



(138)



(139)



(140)

**Figura 15:** Limonóides do tipo meliacinas de espécies do gênero *Trichilia* (Cont.).

### 5.3.5.2- LIMONÓIDES COM ANEL FURANO

**Tabela 11:** Limonóides isolados de espécies do gênero *Trichilia*.

Espécie <sup>ref.</sup>	Parte da Espécie	Limonóides com anel furano
<i>T. catigua</i> <sup>55</sup>	Sementes	Cedrelona ( <b>144</b> ) Angolensato de metila ( <b>198</b> ) 11β-metoxicedrelona ( <b>145</b> )
<i>T. connaroides</i> <sup>32, 37, 38, 83, 105, 109</sup>	Folhas	Trichilina A ( <b>192</b> ) Trijugina A ( <b>194</b> ) Trichilina B ( <b>200</b> ) Trijugina C ( <b>179</b> ) Trijugina D ( <b>180</b> ) Trijugina E ( <b>181</b> ) Trijugina F ( <b>182</b> ) Trijugina G ( <b>193</b> ) Trijugina H ( <b>194</b> ) Trijugina B ( <b>196</b> ) Acetato de trijugina B ( <b>197</b> ) Metil-8α-hidroxi-8,30-dihidroangolesato ( <b>199</b> )
	Frutos	2-Hidroxi-3-O-tigloil-6-O-acetil-swietenolídeo ( <b>225</b> )
<i>T. dregeana</i> <sup>17, 61</sup> ( <i>T. Splendida</i> )	Sementes	Dregeana-3 ( <b>170</b> ) Dregeana-4 ( <b>171</b> ) Dregeana-5 ( <b>175</b> ) Dregeana-2 ( <b>204</b> ) Hispidina C ; Rohituka-7 ( <b>220</b> ) Dregeana-1 ( <b>223</b> )
	Madeira	Dregeanina ( <b>218</b> ) 12-(2'-desacetil)-dregeanina ( <b>219</b> )
<i>T. elegans</i> <sup>54</sup>	Frutos	11β-acetoxiobacunona ( <b>156</b> )

**Tabela 11:** Limonóides isolados de espécies do gênero *Trichilia* (Continuação).

<i>T. emetica</i>	Frutos	Sendanina <b>(183)</b>
<i>(T. Roka)</i> <sup>34, 46, 62,</sup> 63, 64, 65, 66	Raiz	Trichilina E ; Aphonastatina <b>(184)</b> Trichilina B <b>(185)</b> Trichilina A <b>(186)</b> 7-acetiltrichilina A <b>(187)</b> Trichilina D <b>(188)</b> Trichilina G <b>(189)</b> Trichilina C <b>(190)</b> Trichilina F <b>(191)</b>
	Madeira	Trichilinina <b>(165)</b> Dregeana-4 <b>(171)</b> Tr-A <b>(205)</b> Tr-B <b>(217)</b> Tr-C <b>(206)</b> Rohituca-3 <b>(L-73)</b> Nimania-1 ; Rubrina E <b>(215)</b>
<i>T. Estipulata</i> <sup>21</sup>	Caule	21,24,25,26,27-pentanor-15,22-oxo-7 $\alpha$ ,23-dihidroxi- apotirucalla(eufa)-1-en-3-ona <b>(178)</b>
<i>T. havanensis</i> <sup>5, 14,</sup> 15,48, 73, 89	Frutos	1 $\beta$ ,2 $\beta$ ,21,23-diepoxi-7 $\alpha$ -hidroxi-24,25,26,27-tetranor- apotirucalla-14,20,22-trien-3-ona. <b>(157)</b> Havanensina <b>(151)</b> 1,7-diacetil-havanensina <b>(154)</b> 3,7-diacetil-havanensina <b>(153)</b> 1,7-diacetil-14,15-desoxi-havanensina <b>(161)</b> Triacetil-14,15-desoxi-havanensina <b>(162)</b> Azadirona <b>(159)</b> 3,7-diacetil-14,15-desoxihavanensina <b>(163)</b> Trichavensina <b>(207)</b>
	Madeira e frutos	Triacetil-havanensina <b>(152)</b> Acetato de trichilenona <b>(160)</b>
	Madeira	Neo-havanensina <b>(164)</b>

**Tabela 11:** Limonóides isolados de espécies do gênero *Trichilia* (Continuação).

<i>T. heudelotti</i> <sup>1, 17, 67, 68, 69</sup>	Madeira	Heudelottina E <b>(166)</b>
		Heudelottina C <b>(167)</b>
		Heudelottina F <b>(168)</b>
		Heudelottina <b>(169)</b>
		Dregeanina <b>(218)</b>
		12-(2'-desacetil)-dregeanina <b>(219)</b>
<i>T. hirta</i> <sup>13, 20, 22</sup>	Raiz	Heudebolina <b>(224)</b>
	Sementes e folhas	Hirtina <b>(149)</b>
		Desacetil-hirtina <b>(150)</b>
	Frutos	Metil-11 $\beta$ -acetoxi-6,23-di-hidroxi-12 $\alpha$ (2-metil-propioniloxi)-3,7,21-trioxo-1,5,14,20-meliacapentaen-29-oato ; Azadirona <b>(159)</b>
		Metil-11 $\beta$ -acetoxi-6-hidroxi-12 $\alpha$ (2-metil-propioniloxi)-3,7-dioxo-1,5,14,20,22-meliacapentaen-29-oato <b>(158)</b>
	<i>T. hispida</i> <sup>40</sup>	Folhas
Hispidina B <b>(221)</b>		
Hispidina A <b>(208)</b>		
<i>T. martiana</i> <sup>10</sup>	Sementes	Angolensato de metila <b>(198)</b>
		8-hidroxiandirobina <b>(222)</b>
<i>T. pallida</i> <sup>23, 95</sup>	Raiz	Metil 6-hidroxi-11 $\beta$ -acetoxi-12 $\alpha$ -9-(2-metilpropraniloxi)-3,7-dioxo-14 $\beta$ ,15 $\beta$ -epoxi-1,5-meliacadien-29-oato <b>(146)</b>
		Metil-6,11 $\beta$ -dihidro-12 $\alpha$ -(2-metilpropaniloxi)-3,7-dioxo-14 $\beta$ ,15 $\beta$ -epoxi-1,5-meliacadien-29-oato <b>(147)</b>
		Metil-6-hidroxi-11 $\beta$ -acetoxi-12 $\alpha$ -(2-metilbutanoiloxi)-3,7-dioxo-14 $\beta$ ,15 $\beta$ -epoxi-1,5-meliacadien-29-oato <b>(148)</b>
		$\alpha$ -Gedunina <b>(141)</b>
	<i>T. prieuriana</i> <sup>18, 50, 35,</sup>	Casca do caule
		Trichilia lactona D-4 <b>(216)</b>

**Tabela 11:** Limonóides isolados de espécies do gênero *Trichilia*. (Continuação)

---

<i>T. prieuriana</i> <sup>18, 30,</sup>		12-(2'-desacetil)-dregeanina <b>(220)</b>
35,	Madeira	Acetato de prieurianina <b>(202)</b>
		Prieurianina <b>(203)</b>
<i>T. rubra</i> <sup>59,60</sup>	Raiz	Rubralina A <b>(172)</b>
		Rubralina B <b>(173)</b>
		Rubralina C <b>(174)</b>
		Hispidina A ; Rubrina C <b>(208)</b>
		Rubrina A <b>(209)</b>
		Rubrina B <b>(210)</b>
		Rubrina D <b>(211)</b>
		Nimania-1 ; Rubrina E <b>(212)</b>
		Rubrina F <b>(213)</b>
		Rubrina G <b>(214)</b>
<i>T. Schomburgkii</i> <sup>102</sup>	Folhas, galhos e raiz	7-Desacetoxi-7-oxogedunina <b>(143)</b>
<i>T. trifolia</i> <sup>99</sup>	---	$\alpha$ -Gedunina <b>(141)</b>
		7-Desacetilgedunina <b>(142)</b>
		Trifolina <b>(155)</b>
		6 $\beta$ -acetoxiobacunol <b>(176)</b>
		6 $\beta$ -acetoxi-7 $\alpha$ -acetilobacunol <b>(177)</b>

---

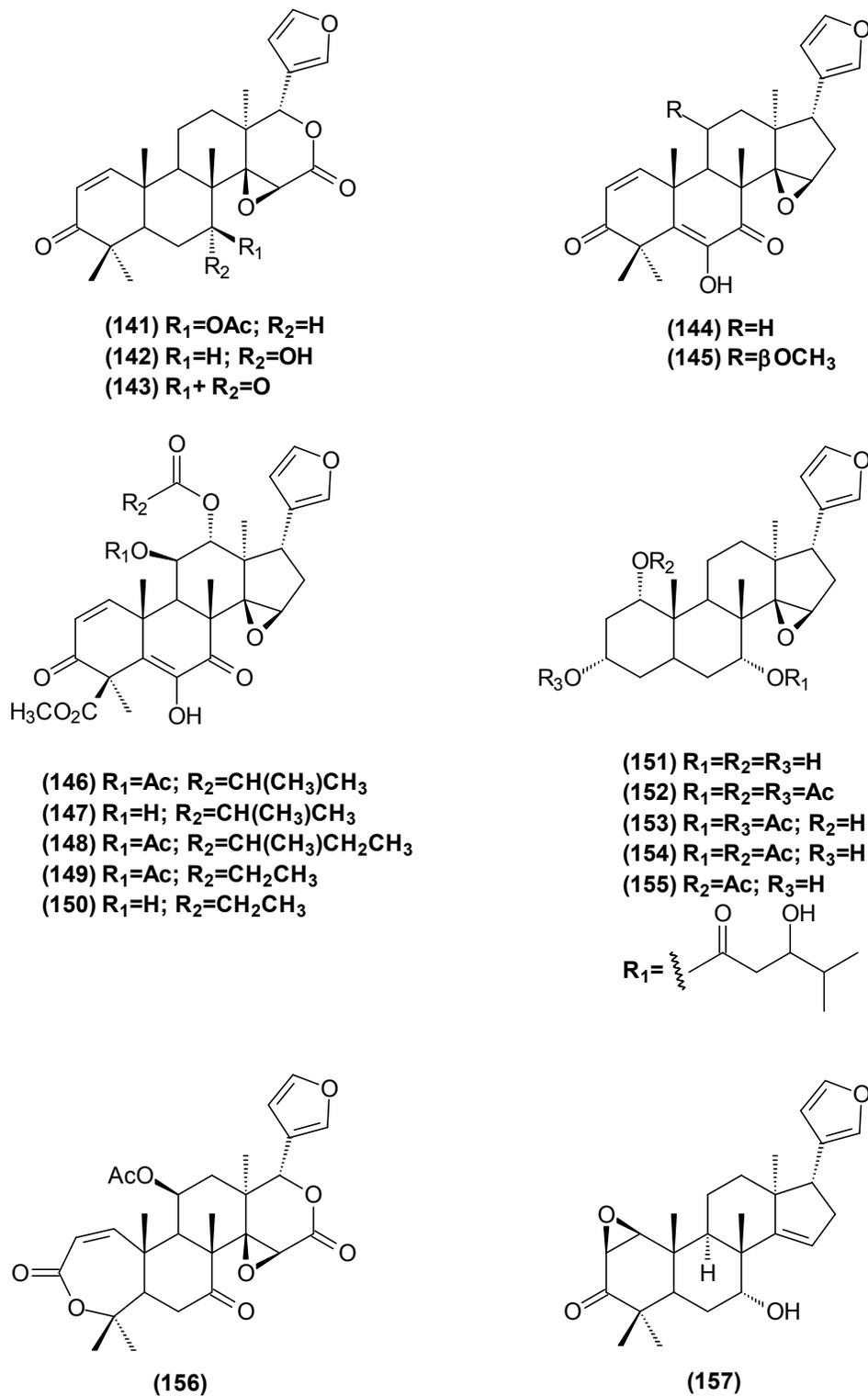
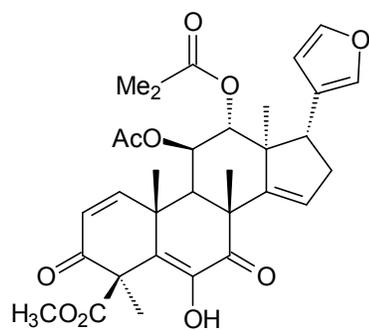
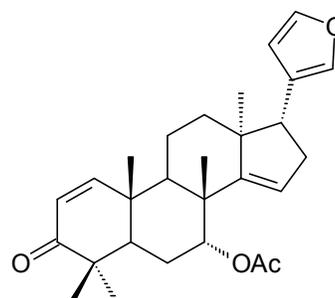


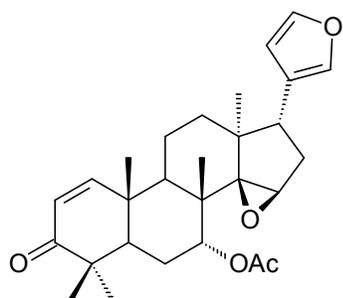
Figura 16: Limonóides de espécies do gênero *Trichilia*



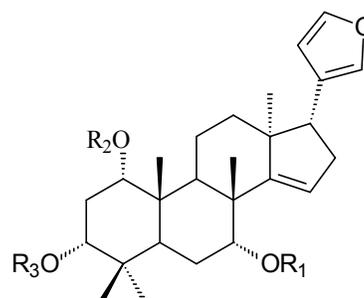
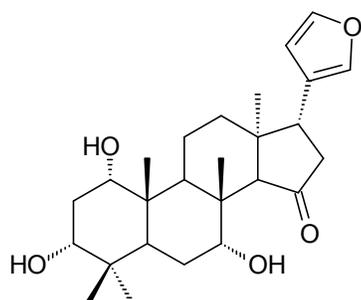
(158)



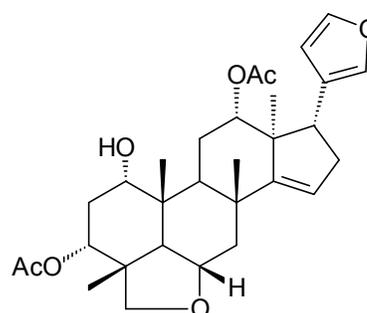
(159)



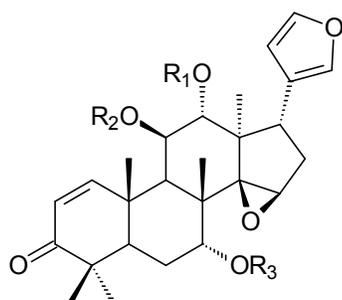
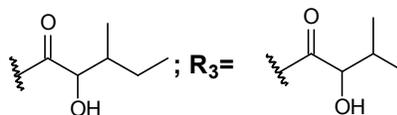
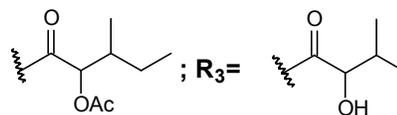
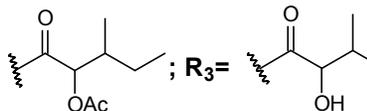
(160)

(161)  $R_1=R_2=Ac$ ;  $R_3=H$ (162)  $R_1=R_2=R_3=Ac$ (163)  $R_1=R_3=Ac$ ;  $R_2=H$ 

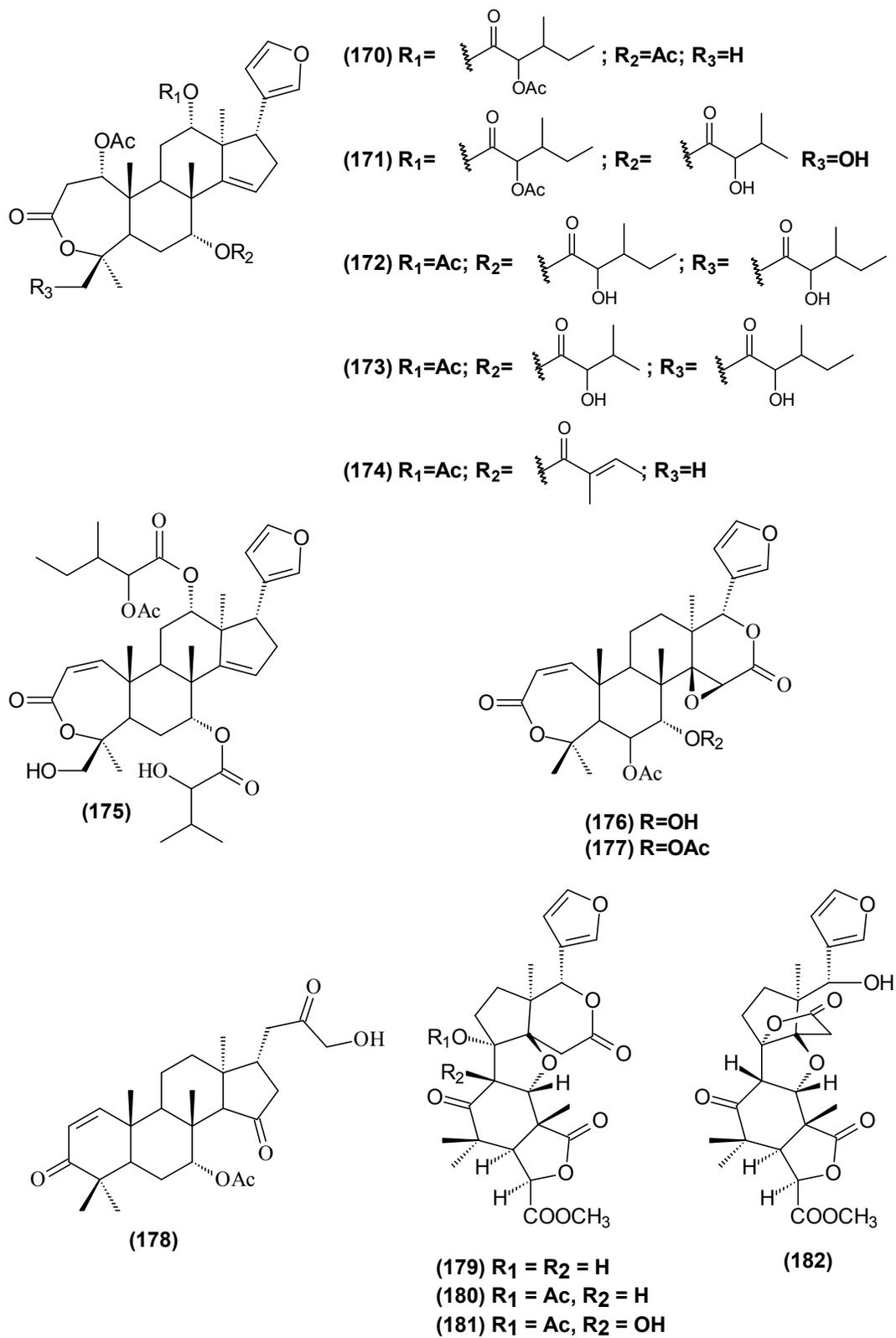
(164)



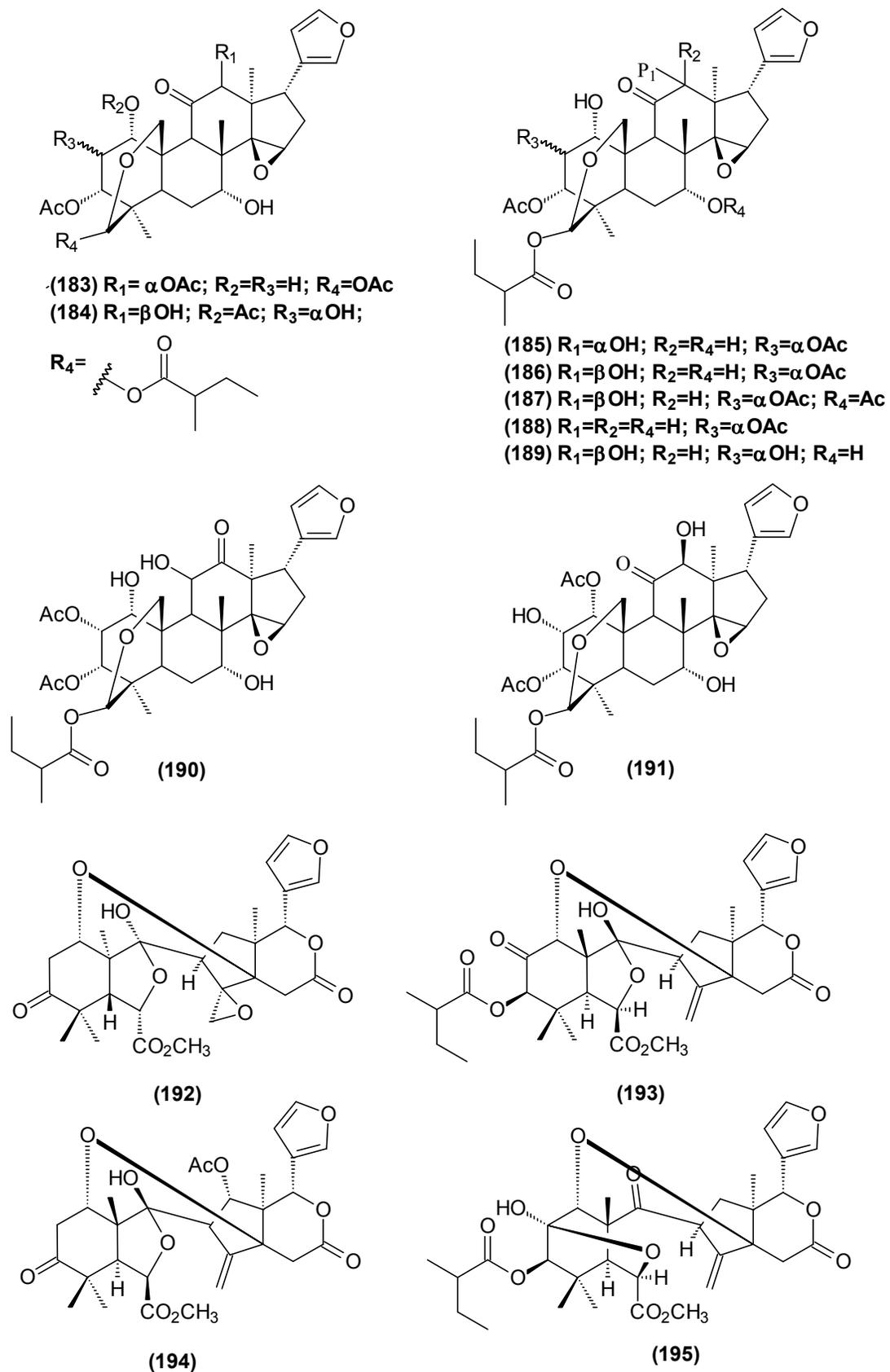
(165)

(166)  $R_1=H$ ;  $R_2=$ (167)  $R_1=H$ ;  $R_2=$ (168)  $R_1=CHO$ ;  $R_2=$ (169)  $R_1=R_2=R_3=Ac$ 

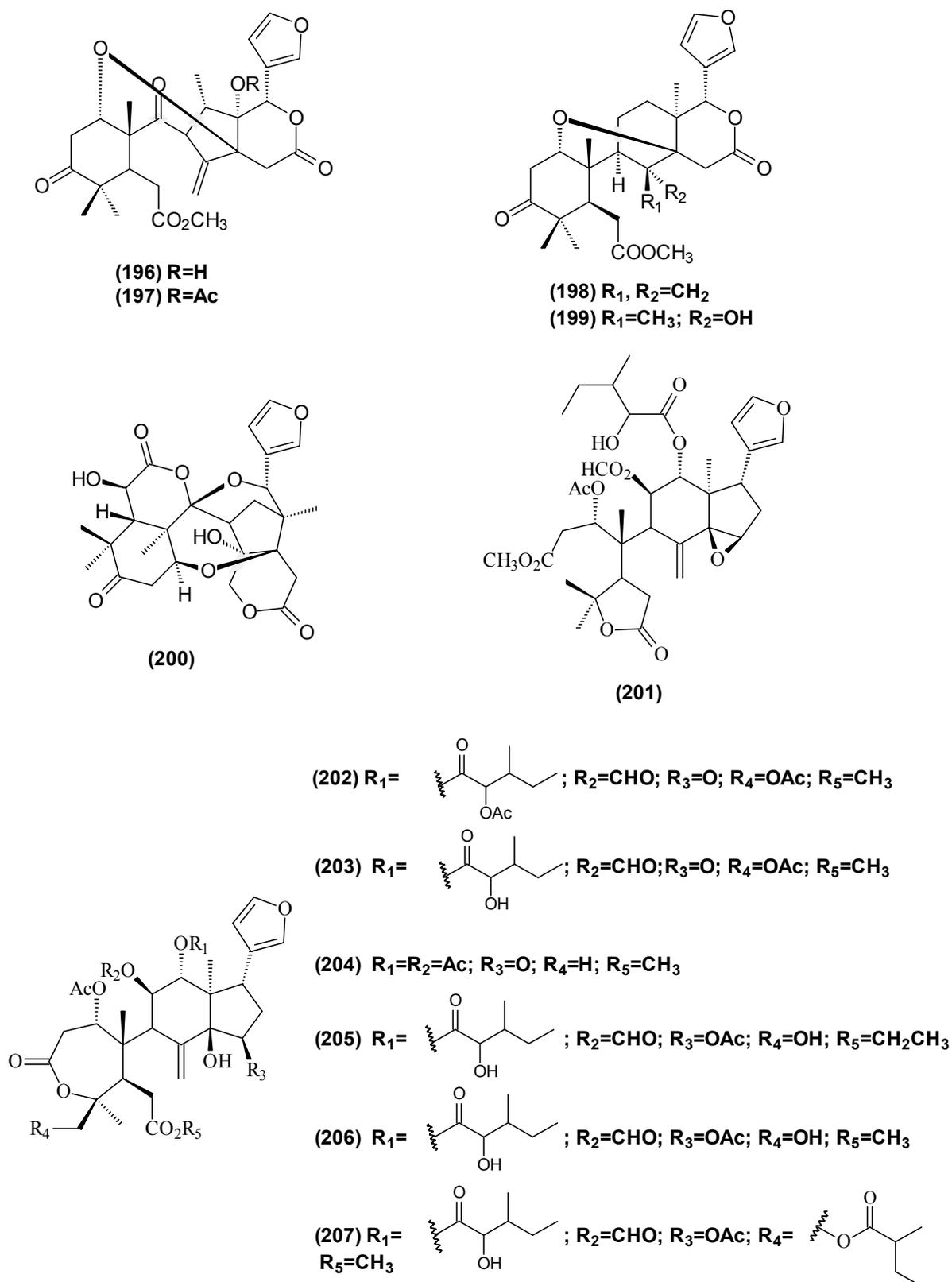
**Figura 16:** Limonóides de espécies do gênero *Trichilia* (Continuação)



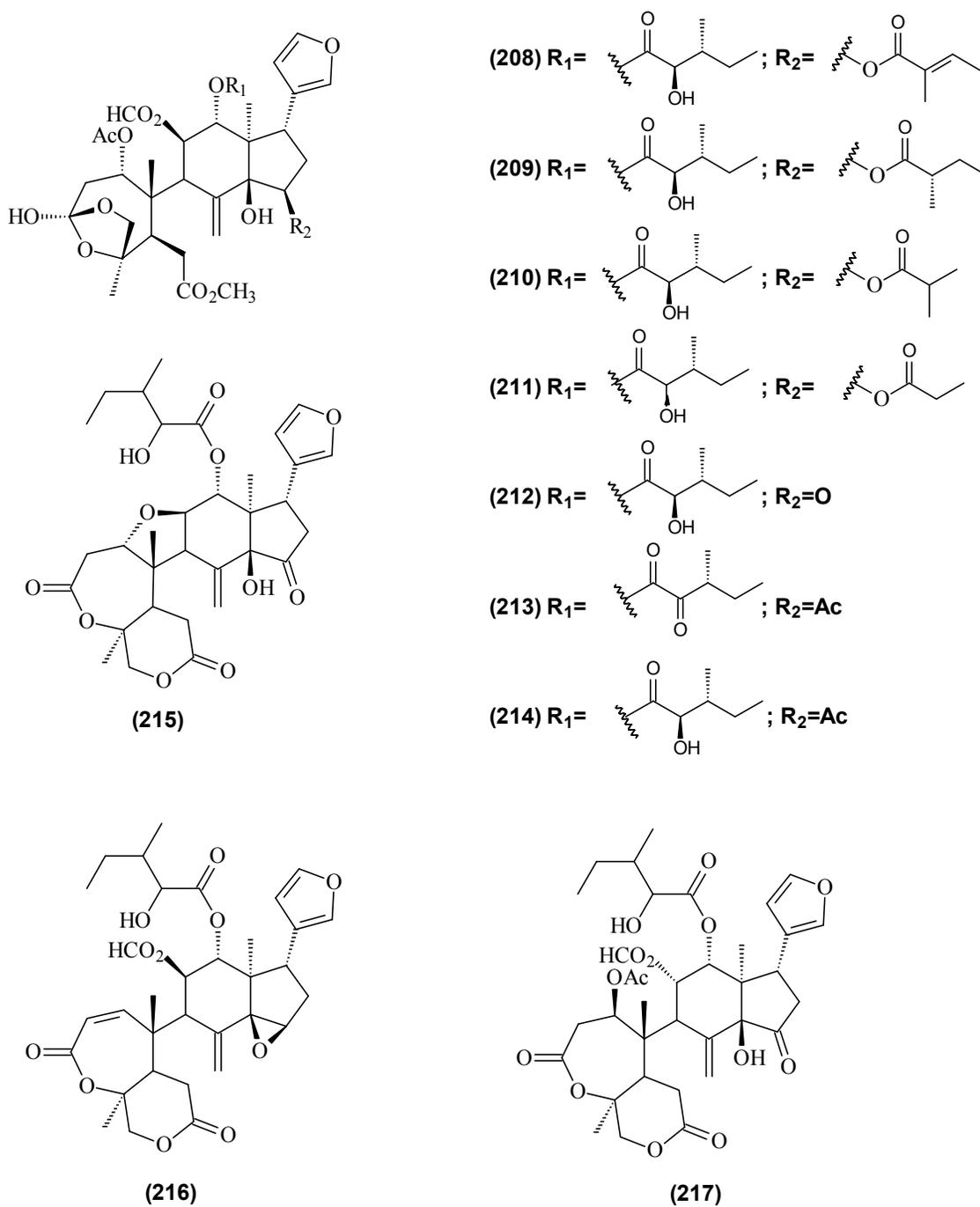
**Figura 16:** Limonóides de espécies do gênero *Trichilia* (Continuação)



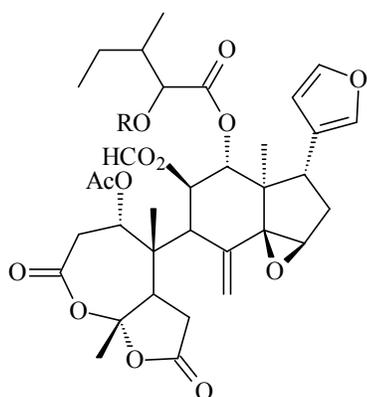
**Figura 16:** Limonóides de espécies do gênero *Trichilia* (Continuação)



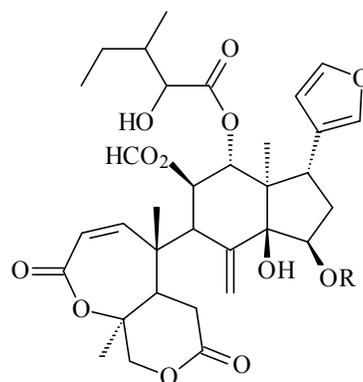
**Figura 16:** Limonóides de espécies do gênero *Trichilia* (Continuação)



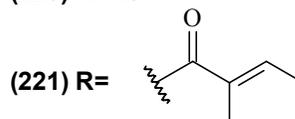
**Figura 16:** Limonóides de espécies do gênero *Trichilia* (Continuação)



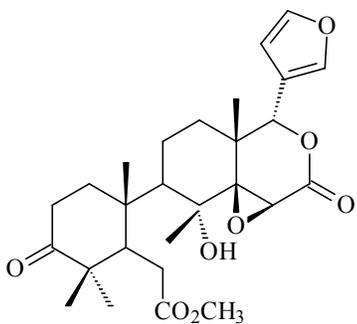
(218) R=Ac  
(219) R=H



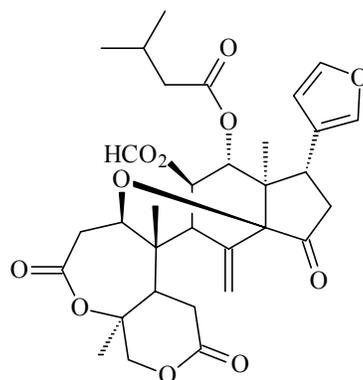
(220) R=Ac



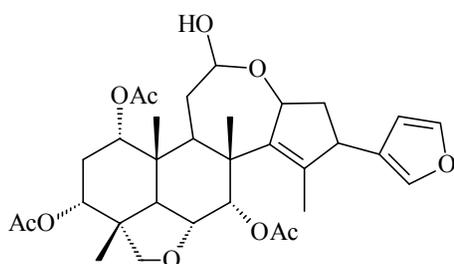
(221) R=



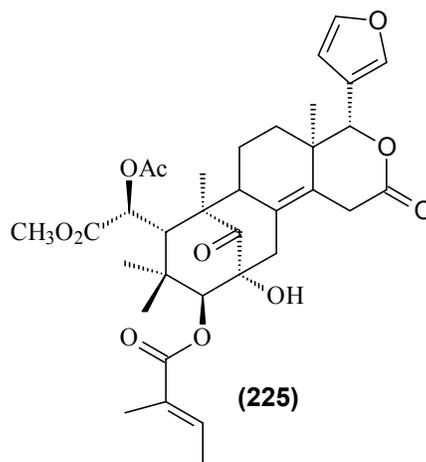
(222)



(223)



(224)



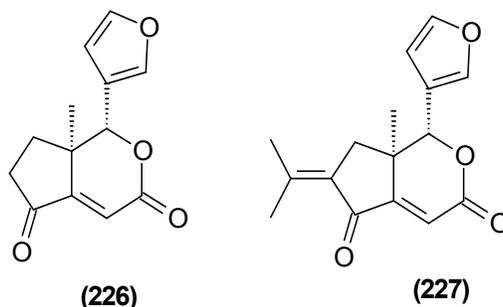
(225)

Figura 16: Limonóides de espécies do gênero *Trichilia* (Continuação)

### 5.3.5.3-LIMONÓIDES DEGRADADOS

**Tabela 12:** Limonóides degradados de espécies do gênero *Trichilia*.

Espécie <sup>ref.</sup>	Parte da Espécie	Limonóides degradados
<i>T. connaroides</i>	Folhas	Trichiconnarina A <b>(226)</b>
		Trichiconnarina B <b>(227)</b>



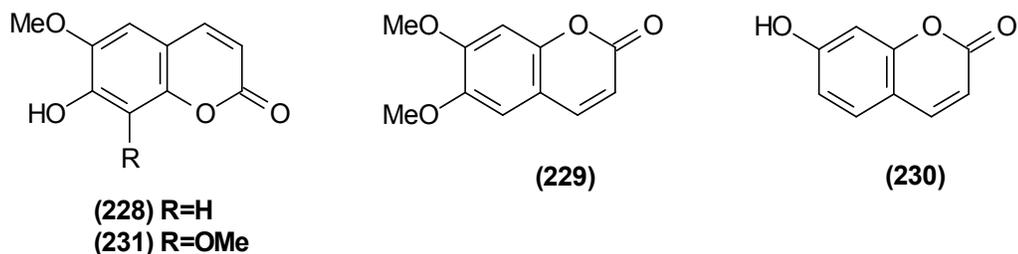
**Figura 17:** Limonóides degradados de espécies do gênero *Trichilia*

### 5.3.6- CUMARINAS

As cumarinas são amplamente distribuídas no reino vegetal, principalmente na família Rutaceae, sendo encontradas em menores quantidades em outras famílias como por exemplo nas Apiaceae, Asteraceae, Moraceae e Meliaceae na espécie *Trichilia elegans*. Estruturalmente, essas classes de substâncias são lactonas do ácido *o*-hidroxi-cinâmico, na maioria das vezes apresentam-se hidroxiladas ou metoxiladas (MOREIRA, 2001).

**Tabela 23:** Cumarinas de espécies do gênero *Trichilia*.

Espécie <sup>ref.</sup>	Parte da Espécie	Cumarinas
<i>T. elegans</i> <sup>54</sup>	Sementes	Escopoletina <b>(228)</b>
		Escoporona <b>(229)</b>
		Umbeliferona <b>(230)</b>
<i>T. stipulata</i> <sup>19</sup>	Casca do caule	Escopoletina <b>(228)</b>
		Isofraxidina <b>(231)</b>



**Figura 18:** Cumarinas de espécies do gênero *Trichilia*

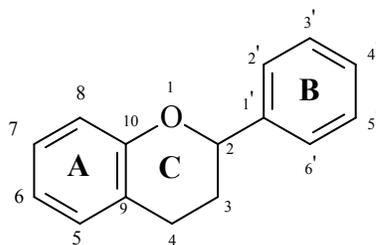
### 5.3.7- FLAVONÓIDES

Os flavonóides são substâncias polifenólicas complexas que apresentam uma estrutura caracterizada por dois anéis aromáticos A e B e um anel heterocíclico oxigenado (anel C) (**Figura 18**). Uma grande variedade de flavonóides podem ser bioproduzidos pelas modificações nas cadeias laterais e a posição de grupos hidroxilas (SANTOS, 2005).

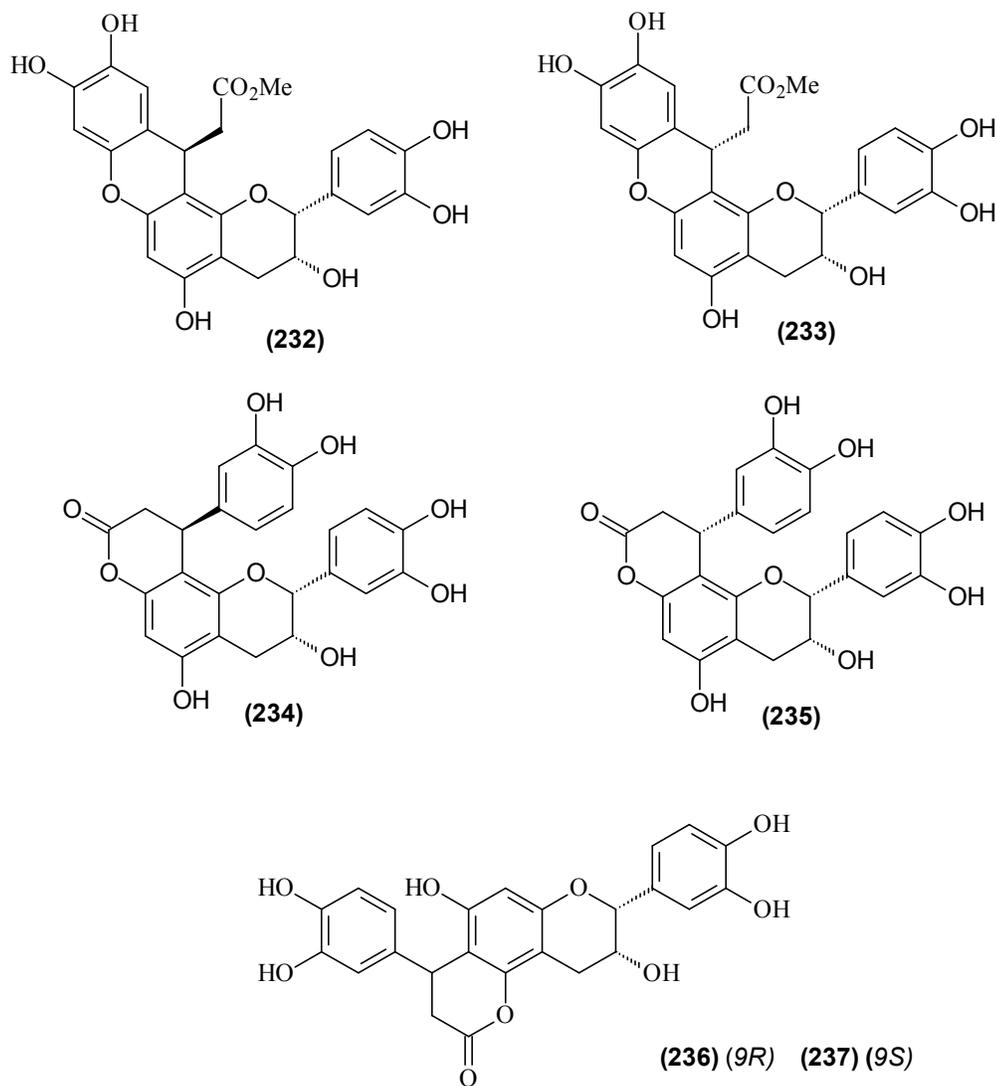
Os flavonóides são substâncias que fornecem a maioria dos pigmentos de plantas contribuindo para a coloração de flores e frutos (SANTOS, 2005).

**Tabela 14** Flavonóides de espécies do gênero *Trichilia*.

Espécie <sup>ref.</sup>	Parte da Espécie	Flavonóides
<i>T. catigua</i> <sup>8, 76, 98</sup>	Casca	Catiguanina A ( <b>232</b> )
		Catiguanina B ( <b>233</b> )
		cinchonaina Ia ( <b>234</b> )
		cinchonaina Ib ( <b>235</b> )
		cinchonaina Ic ( <b>236</b> )
		cinchonaina Id ( <b>237</b> )



**Figura 19:** Esqueleto fundamental de flavonóides

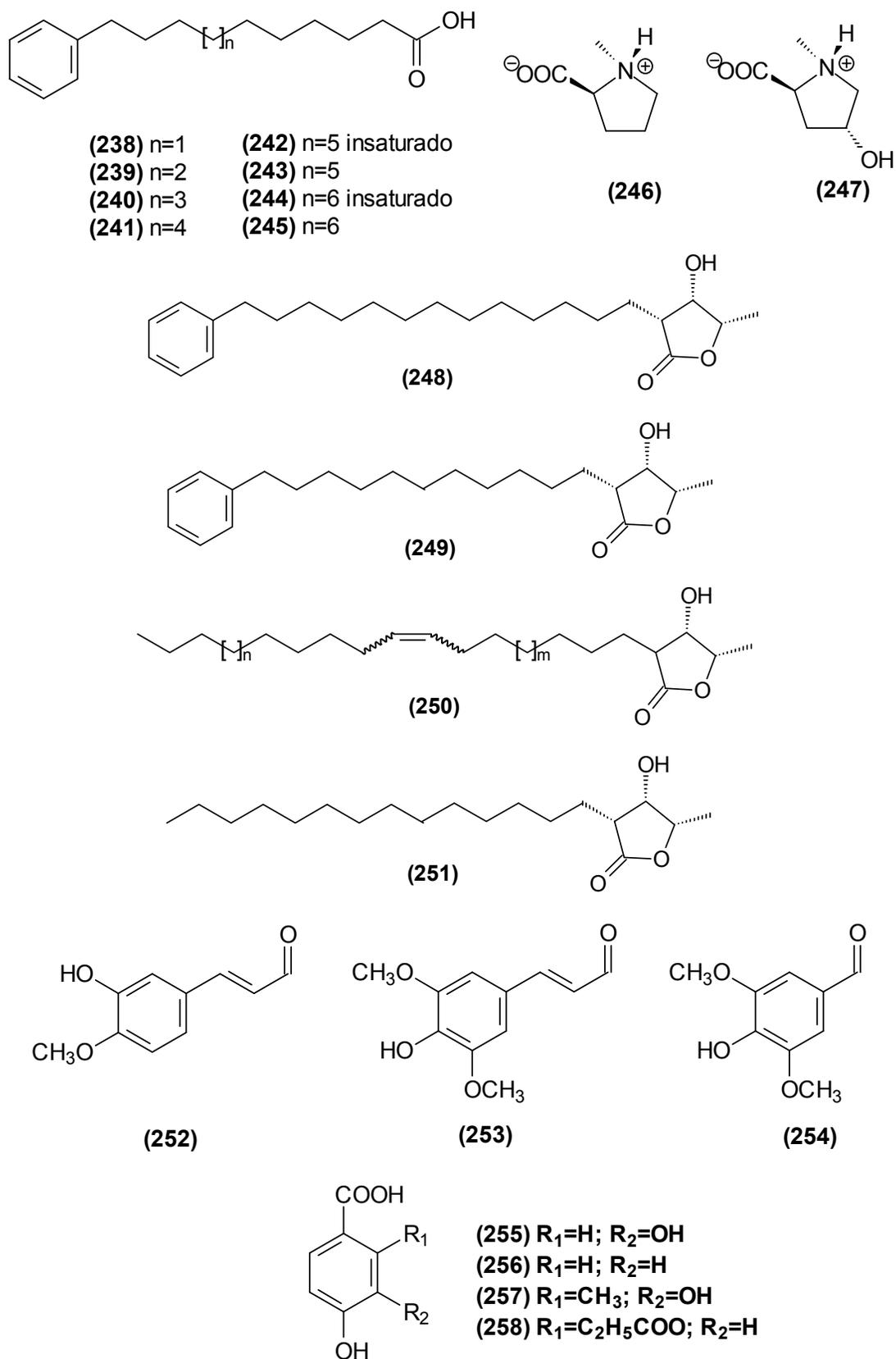


**Figura 20:** Flavonóides de espécies do gênero *Trichilia*.

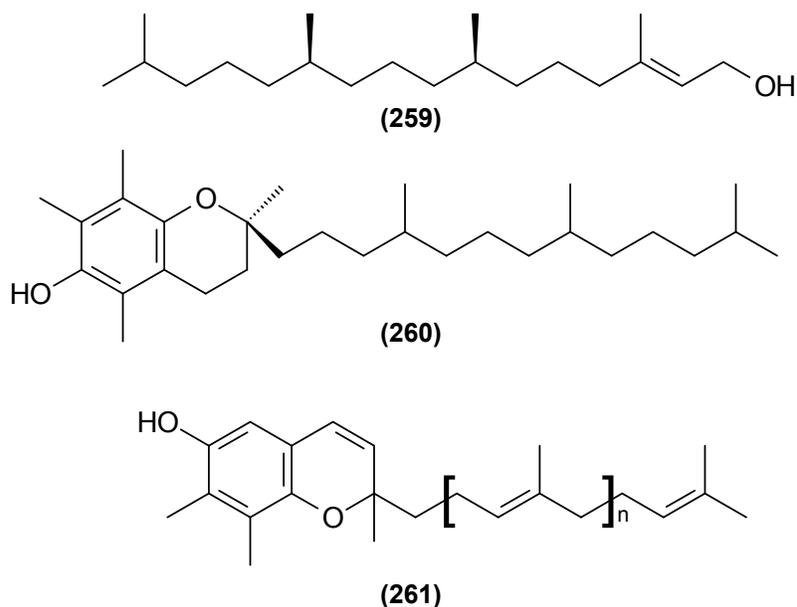
### 5.3.8- OUTROS CONSTITUÍNTES QUÍMICOS DO GÊNERO *TRICHILIA*

**Tabela 15:** Outros constituintes de espécies do gênero *Trichilia*.

Espécie <sup>referênc.</sup>	Parte da Espécie	Outros constituintes
<i>T. clausenii</i> <sup>78, 81</sup>	Frutos	(2 <i>R</i> , 3 <i>S</i> , 4 <i>S</i> )-3-Hidroxi-4-metil-2-(13'-fenil-1'-n-tridecil)-butanolideo ( <b>248</b> ) (2 <i>R</i> , 3 <i>S</i> , 4 <i>S</i> )-3-Hidroxi-4-metil-2-(11'-fenil-1'-n-undecil)-butanolideo ( <b>249</b> ) (2 <i>R</i> , 3 <i>S</i> , 4 <i>S</i> )-3-Hidroxi-4-metil-2-(1'-n-hexadec-7'(Z)-enil)-butanolideo ( <b>250</b> ) (2 <i>R</i> , 3 <i>S</i> , 4 <i>S</i> )-3-Hidroxi-4-metil-2-(1'-n-tetradecil)-butanolideo ( <b>251</b> )
	Folhas	Ácidos ω-fenil alcanóicos e alcenóicos ( <b>238 a 245</b> ) <i>N</i> -metilprolina ( <b>246</b> ) 4-hidroxi- <i>N</i> -metilprolina ( <b>247</b> ) α-Tocoferol ( <b>260</b> ) Plastocromenol ( <b>261</b> )
<i>T. heudelotti</i> <sup>2</sup>	Folhas	Àcido protocatechóico ( <b>255</b> ) Ácido 4-Hidroxibenzóico ( <b>256</b> ) Ácido 2-metilprotocatechóico ( <b>257</b> ) Ácido 2-propilonoxi-β-resorcilóico ( <b>258</b> )
<i>T. lepidota</i> <sup>82</sup>	Folhas	Fitol ( <b>259</b> ) α-Tocoferol ( <b>260</b> )
<i>T. schomburgkii</i> <sup>102</sup>	Casca	(2 <i>R</i> , 3 <i>S</i> , 4 <i>S</i> )-3-Hidroxi-4-metil-2-(13'-fenil-1'-n-tridecil)-butanolideo ( <b>248</b> )
<i>T. sp</i> <sup>12</sup>	Caule	3-hidroxi-4-metoxicinamaldeído ( <b>252</b> ) 3,5-dimetoxi-4-hidroxicinamaldeído ( <b>253</b> ) 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído ( <b>254</b> )



**Figura 21:** Outros constituintes de espécies do gênero *Trichilia*.

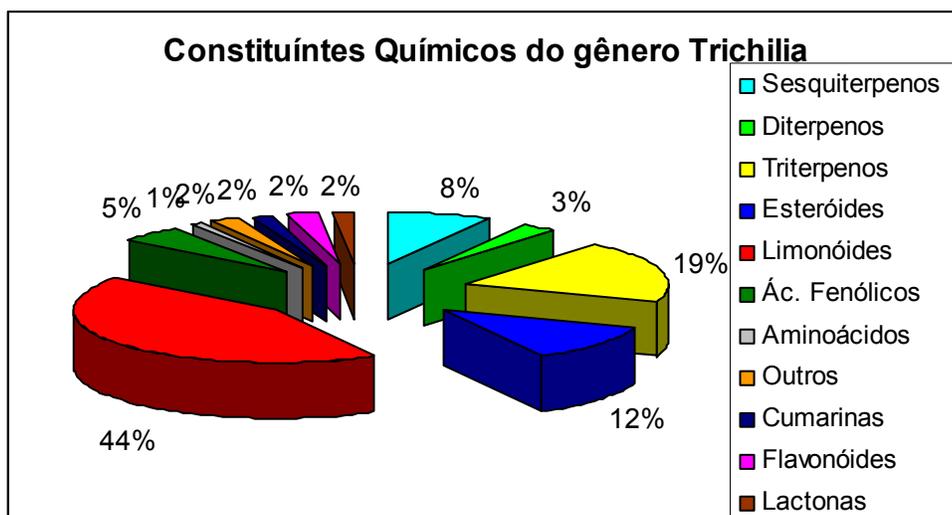


**Figura 21:** Outros constituintes de espécies do gênero *Trichilia* (Continuação)

### 5.3.9- DISTRIBUIÇÃO DOS CONSTITUÍNTES QUÍMICOS NAS ESPÉCIES DE *TRICHILIA*

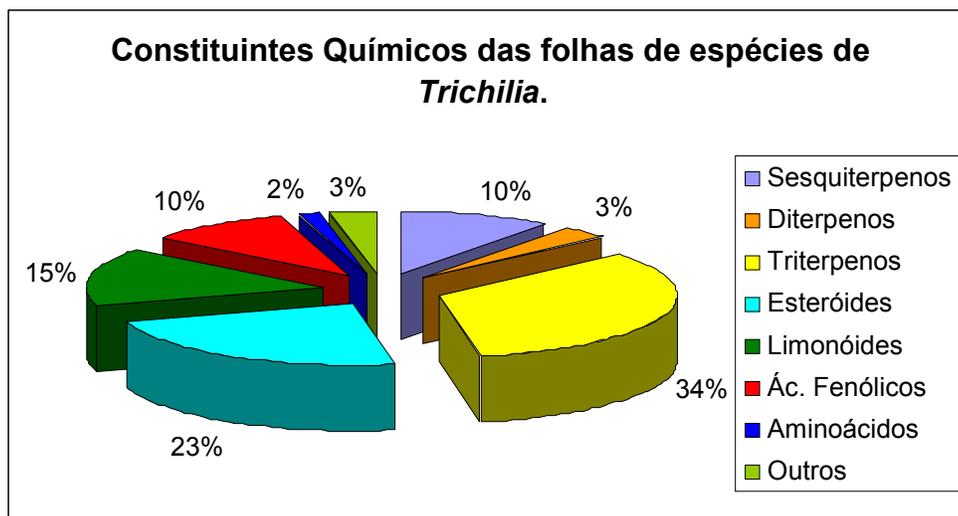
No gênero *Trichilia* foram isoladas 248 substâncias diferentes, as quais estão distribuídas em: sesquiterpenos, diterpenos, triterpenos, esteróides, limonóides, cumarinas, flavonóides, ácidos fenólicos, aminoácidos e lactonas que formam a constituição química deste gênero: Os compostos oriundos da rota metabólica dos terpenos são os mais significativos, representando 86% das substâncias isoladas. Dentre os diferentes esqueletos carbônicos deste gênero os mais importantes são os limonóides que representam os marcadores quimiotaxonômico das espécies de *Trichilia* com um total de 44% das substâncias isoladas até o mês outubro de 2009.

Os limonóides mais comuns no gênero *Trichilia*, possuem os quatros anéis intactos ou os anéis A,B-*seco*, alguns limonóides possuem anel epóxido entre os carbonos 14-15 e uma ponte éter entre os carbonos 19-28. As meliacinas também são comuns no gênero *Trichilia* e também são encontradas com os quatros anéis intactos ou os anéis A,B-*seco*.

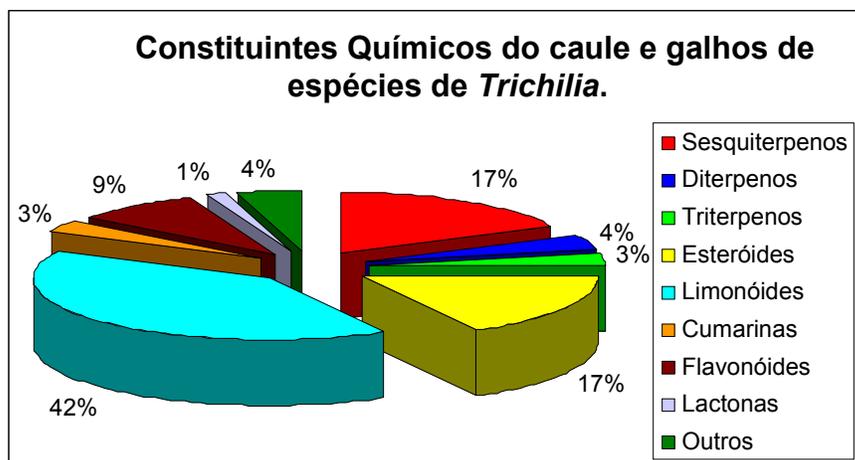


**Figura 22:** Gráfico dos Constituintes Químicos do gênero *Trichilia*.

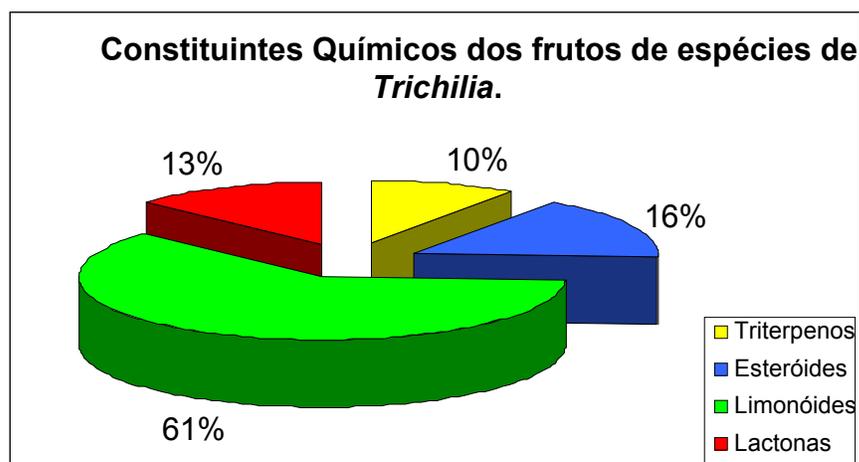
Após o levantamento bibliográfico dos constituintes químicos das espécies de *Trichilia* foram agrupados de acordo com a parte da planta de origem (folhas, madeira, frutos, sementes e raiz), como demonstrado nos gráficos abaixo (**Figuras 23-27**).



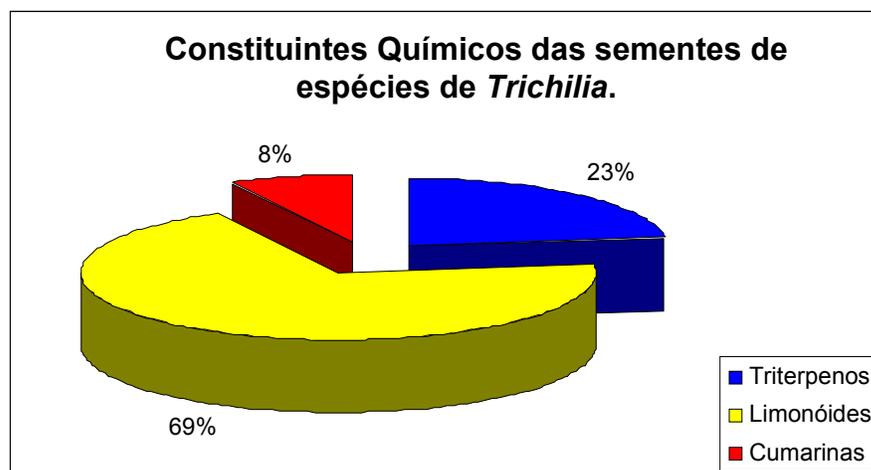
**Figura 23:** Gráfico dos Constituintes Químicos das folhas de espécies de *Trichilia*.



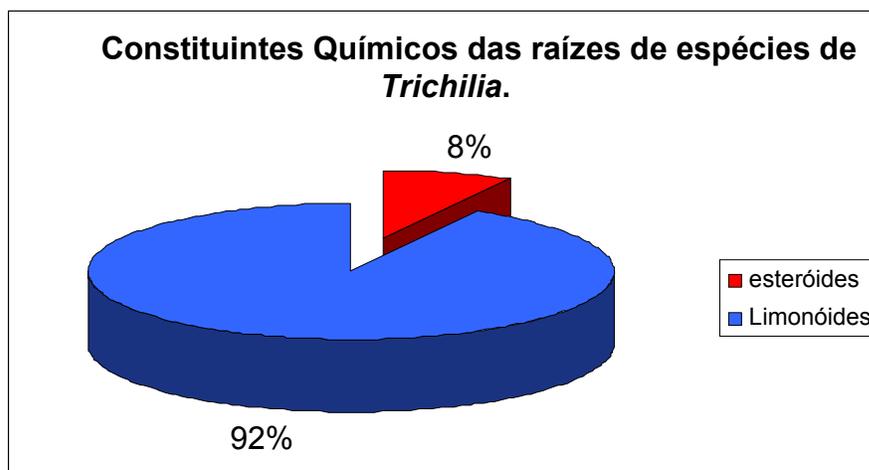
**Figura 24:** Gráfico dos Constituintes Químicos do caule e galhos de espécies de *Trichilia*.



**Figura 25:** Gráfico dos Constituintes Químicos dos frutos de espécies de *Trichilia*.



**Figura 26:** Gráfico dos Constituintes Químicos das sementes de espécies de *Trichilia*.



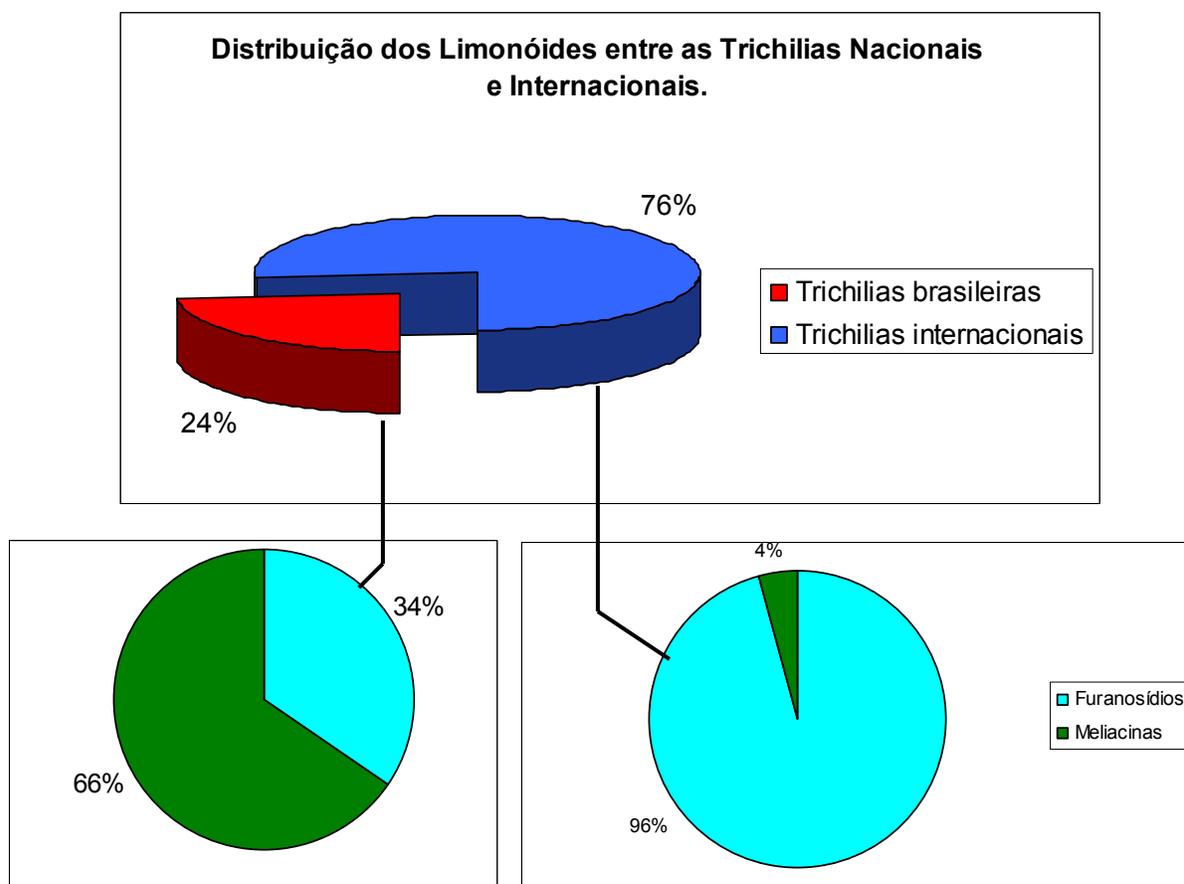
**Figura 27:** Constituintes Químicos das raízes de espécies de *Trichilia*.

Os limonóides estão presentes em menor quantidade nas folhas desse gênero com 15% do total de substâncias isoladas, sendo que nas folhas, nos caules e galhos estão a maior variedade de constituintes químicos. Na madeira da espécie *Trichilia catigua* foi encontrado flavonóides que não foram encontrados em nenhuma espécie desse gênero. Foram encontradas cumarinas nas sementes e na madeira de espécies de gênero e algumas  $\gamma$ -lactonas nos frutos de *Trichilia clausenii* e na madeira de *Trichilia schomburgkii*.

Os esteróides foram obtidos em quantidade significativa em algumas partes das plantas, menos nas sementes e raízes. Os frutos, sementes e raízes não apresentaram sesquiterpenóides e diterpenóides. Os limonóides foram principalmente isolados das raízes 92%, semente 69% e frutos 61%.

#### **5.3.10- DISTRIBUIÇÃO DOS LIMONÓIDES ISOLADOS DE ESPÉCIES DE TRICHILIA NACIONAIS E INTERNACIONAIS.**

As espécies de *Trichilia* Nacionais possuem uma quantidade menor de limonóides em reação as *Trichilias* Internacionais, provavelmente decorrente das condições climáticas do Brasil. De todos os limonóides isolados de espécies de *Trichilias*, apenas 24% são originários de plantas brasileiras e 76% são de origens internacionais, principalmente em países africanos (**Figura 28**).



**Figura 28:** Distribuição dos limonóides entre as espécies de *Trichilia* Nacionais e Internacionais.

Dos 24% dos limonóides de espécies de *Trichilia* nacionais 66% são do tipo meliacina e 34% são furanosídeos. Esses 34% são referentes a 8 limonóides provenientes das espécies: *T. hirta* (2), *T. pallida* (1), *T. estipulata* (1), *T. elegans* (1), *T. catigua* (3). Nas espécies de *Trichilias* internacionais existe uma maior quantidade de limonóides furanosídeos (**Figura 28**).

## 6- CONCLUSÃO

O presente trabalho representa o primeiro levantamento bibliográfico dos constituintes químicos de espécies do gênero *Trichilia* até o outubro de 2009, resultando em 248 substâncias. As folhas e caule destas espécies possuem uma grande variedade de constituintes químicos, sendo isolados principalmente os metabólitos da rota biossintética dos terpenos, tais como: sesquiterpenos, diterpenos, triterpenos, esteróides e limonóides.

As raízes das espécies de *Trichilia* possuem baixa variedade de componentes, sendo isolados apenas limonóides e esteróides, esta parte da planta possui poucos estudos fitoquímicos, diminuindo a precisão dos dados.

Também foi possível concluir que o marcador quimiotaxonômico deste gênero são os limonóides, principalmente encontrado nas raízes (92%), frutos (61%) e sementes (69%), decorrentes do metabolismo secundário nessas partes das plantas. Os limonóides são encontrados em maior quantidade nas espécies de *Trichilia* internacionais, provavelmente devido ao clima desses países e no Brasil 66% dos limonóides isolados são do tipo Meliacinas.

## SUMÁRIO

<b>1- INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2- OBJETIVOS .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1-OBJETIVO GERAL .....</b>	<b>4</b>
<b>2.2- OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....</b>	<b>4</b>
<b>3- REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>5</b>
<b>3.1-ORDEM RUTALES.....</b>	<b>5</b>
<b>3.2-FAMÍLIA MELIACEAE .....</b>	<b>6</b>
<b>3.3 - GÊNERO <i>TRICHILIA</i>.....</b>	<b>8</b>
<b>4- MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>10</b>
<b>5- RESUTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>11</b>
<b>5.1 – PRINCIPAIS MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DOS CONSTITUÍNTES DO GÊNERO <i>TRICHILIA</i>.....</b>	<b>11</b>
<b>5.2 – PRINCIPAIS MÉTODOS DE IDENTIFICAÇÃO DOS CONSTITUÍNTES DO GÊNERO <i>TRICHILIA</i>.....</b>	<b>11</b>
<b>5.3 – CONSTITUÍNTES QUÍMICOS DO GÊNERO <i>TRICHILIA</i>.....</b>	<b>12</b>
<b>5.3.1 – SESQUITERPENOS .....</b>	<b>12</b>
<b>5.3.2 – DITERPENOS.....</b>	<b>14</b>
<b>5.3.3 – TRITERPENOS.....</b>	<b>15</b>
<b>5.3.3.1 – TRITERPENOS TETRACÍCLICOS.....</b>	<b>17</b>
<b>5.3.3.2 – TRITERPENOS CICLOARTÂNICOS .....</b>	<b>20</b>
<b>5.3.3.3 – TRITERPENOS COM O ANEL A-SECO .....</b>	<b>22</b>
<b>5.3.3.4 – TRITERPENOS PENTACÍCLICOS.....</b>	<b>23</b>
<b>5.3.4– ESTERÓIDES .....</b>	<b>23</b>
<b>5.3.4.1– ESTERÓIDES PREGNANOS E ANDROSTANOS.....</b>	<b>23</b>
<b>5.3.4.2– FITOESTERÓIDES .....</b>	<b>25</b>
<b>5.3.5- LIMONÓIDES .....</b>	<b>28</b>
<b>5.3.5.1- LIMONÓIDES DO TIPO MELIACINA.....</b>	<b>30</b>
<b>5.3.5.2- LIMONÓIDES COM ANEL FURANO .....</b>	<b>34</b>
<b>5.3.5.3-LIMONÓIDES DEGRADADOS.....</b>	<b>45</b>

<b>5.3.6- CUMARINAS .....</b>	<b>45</b>
<b>5.3.7- FLAVONÓIDES .....</b>	<b>46</b>
<b>5.3.8- OUTROS CONSTITUÍNTES QUÍMICOS DO GÊNERO <i>TRICHILIA</i> .....</b>	<b>48</b>
<b>5.3.9- DISTRIBUIÇÃO DOS CONSTITUÍNTES QUÍMICOS NAS ESPÉCIES DE <i>TRICHILIA</i> .....</b>	<b>50</b>
<b>5.3.10- DISTRIBUIÇÃO DOS LIMONÓIDES ISOLADOS DE ESPÉCIES DE <i>TRICHILIA</i> NACIONAIS E INTERNACIONAIS. ....</b>	<b>53</b>
<b>6- CONCLUSÃO .....</b>	<b>55</b>
<b>7- REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>56</b>

## 6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADESINA, G.A. and OKORIE, D.A. (1973) Heudebolin, a new limonoid from *Trichilia heudelottii*. *Phytochemistry*, 12: 3007-3008.
2. ALADESANMI, A.J. and ODEDIRAN, S.A.(2000) Antimicrobial activity of *Trichilia heudelotti* leaves. *Fitoterapia*, 71: 179-182.
3. AMBROZIN, A.P. (2004) Estudo fitoquímico de plantas das famílias Rutaceae e Meliaceae visando o isolamento de substâncias protótipos para o desenvolvimento de novos fármacos antichagásicos e antileishmanioses. Tese (Doutorado em Química) - São Carlos – MG, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, 241p.
4. AQUINO, V.L., FIGUEIREDO E.R., MATHIAS L., BRAZ-FILHO R., OLIVEIRA R.R. e VIEIRA I.J.C. (2008) Um novo cicloartano de *Trichilia*

*casaretti* (Meliaceae). Livro de resumos em anais da 31ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química.

5. ARENAS, C. and RODRIGUES-HAHN, L. (1990) Limonoids from *Trichilia havanensis*. *Phytochemistry*, 29: 2953-2956.
6. BANERJI, B., NIGAM, S.K. Wood (1984) Constituents of Meliaceae: a review. *Fitoterapia*, 55 (1), 336.
7. BARBOSA, L.F.(2005) Alcalóides Indólicos do Extrato Metanólico das Cascas das Raízes de *Rauvolfia Guandiiflora* (APOCYNACEAE). Monografia (Licenciatura em Química), campos dos Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro- UENF.
8. BELTRAME F.L., RODRIGUES E.D., BARROS F.A.P., COETEZ D.A.G. and CASS Q.B. (2006) A validated higher-performance liquid chromatography method for quantification of cinchonain Ib in bark and phytopharmaceuticals of *Trichilia catigua* used as Catuaba. *Journal of Chromatography A*. 1119: 257-263.
9. BOGORNI, P. C. e VENDRAMIM, J. D. (2005) Efeito subletal de extratos aquosos de *Trichilia ssp* sobre o desenvolvimento de *Spodoptera frugiperda* (J. E. Smith) (Lepidoptera: Noctuidae) em milho. *Neotropical Entomology*, 34:311-317.
10. CARDÉ, R.T. and MILLAR J.G. (2004) *Advances in Insect Chemical Ecology*. New York-USA.
11. CAVALCANTE, G. M.; MOREIRA, A. F. C. e VASCONCELOS, S. D. (2006) Potencialidade inseticida de extratos aquosos de essências florestais sobre mosca-branca. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 41:9-14.

12. CAZAL, C.M., ALVES A.R., MATOS A.P. FERNANDES J.B., SILVA F.G.F. e VIEIRA P.C. (2008) Constituintes Químico de *Trichilia sp* (Meliaceae) e Atividade Biológica de Seus Extratos Orgânicos sobre *Spodoptera frugiperda*. Livro de resumos em anais da 31ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química.
13. CHAN, W.R. and TAYLOR D.R. (1966) Hirtin and Deacetylhirtin: New "Limonoids" from *Trichilia hirta*. *Chemistry Communications*, 7: 206-207.
14. CHAN, W.R., GIBBS, J.A. and TAYLOR, D.R. (1967) The limonoids of *Trichilia havanensis*: an epoxide rearrangement. *Chemistry Communications*, 720-721.
15. CHAN, W.R. GIBBS, J.A. and TAYLOR, D.R. (1973) Triterpenoids from *Trichilia havanensis* Parte I. The acetates of havanensin and trichilenone, new tetracarbocyclic tetranortriterpenes. *Journal Chemistry Society Perkin Trans. I*, 1047-1050.
16. CHAURET, D.CDURST, T.;ARNASON, J.; SANCHES-VINDAS, P.; ROMAN, L.S.;POVEDA and KEIFER, P.A. (1996) "Novel steroids from *Trichilia hirta* as indentified by nanoprobe INADEQUATE 2D-NMR spectroscopy " *Tetrahedron Letter*, 37: 7875-7878.
17. CONNOLLY, J.D., OKORIE, D.A. DE WIT, L.D. and TAYLOR, D. A.H. (1976) Structure of dregeanin and rohitukin, limonoids from the subfamily Melioideae of the family meliaceae. An unusual high absorption frequency for a six- membered lactone ring. *Journal Chemistry Society Chemistry Communication*, 909-910.
18. CONNOLLY, J.D., LABBÉ, C., RYCROFT, D.S., OKORIE, D. and TAYLOR, D.A.H. (1979) Tetranortriterpenoids and related compounds. Part 23. Complex tetranortriterpenoids from *Trichilia prieuriana* and *Guarea thompsonii*. *Journal Chemistry Res.* 256: 2858-2886.

19. CORTEZ, D. A. G.; FERNANDES, J. B.; VIEIRA, P. C.; SILVA, M. F. G. F.; FERREIRA, A. G.; CASS, Q.B. and PIRANI, J.R. (1998) Meliacin butenoides from *Trichilia estipulata*. *Phytochemistry*, 49: 2493-2496
20. CORTEZ, D. A. G. (1993). *Estudo fitoquímico de Trichilia estipulada e Trichilia hirta (Meliaceae)*. Tese (Doutorado em Química) - São Carlos - MG , Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, 254p.
21. CORTEZ, D.A.G., FERNANDES, J.B., VIEIRA, P.C., SILVA, M.F.G.F. and FERREIRA, A.G. (2000) A limonoid from *Trichilia estipulata*. *Phytochemistry*, 55:711-713.
22. CORTEZ, D.A.G., VIEIRA, P.C., FERNANDES, J.B., SILVA, M.F.G.F. and FERREIRA, A.G. (1992) Limonoids from *Trichilia hirta*. *Phytochemistry*, 31: 625-628.
23. CUNHA, U.S., VENDRAMIM J.D., ROCHA W.C. e VIEIRA P.C. (2008) Bioatividade de Moléculas Isoladas de *Trichilia pallida* Swatz (Meliaceae) sobre *Tuta absoluta* (Meyrick) (Lepidoptera: Gelechiidae). *Neotropical Entomology* 37(6): 709-715.
24. DEWICK, P. M. (2004) Medicinal Natural Products. A Biosynthetic Approach. 2. ed. Chichester:John Wiley & Sons LTD, 507p.
25. DOE, M., SHIBUE, T., HARAGUCHI, H. and MORIMOTO, Y. (2005) Structures, Biological Activities, and Total Syntheses of 13-Hydroxy- and 13-Acetoxy-14-nordehydrocascalohastine, Novel Modified Furanoeremophilane-Type Sesquiterpenes from *Trichilia cuneata*. *Organic Letters*, 7 (9): 1765-1768.

26. ELDEEN, I.M.S., HEERDEN F.R.V. and STADEN J.V. (2007) Biological activities of cycloart-23-ene-3,25-diol isolated from the leaves of *Trichilia dregeana*. *South African journal of botany*, 73: 366-371.
27. GARCEZ, F. R.; GARCEZ, W. S.; TSUTSUMI, M. T. and ROQUE, N. F. (1997) Limonoids from *Trichilia elegans* ssp. *Phytochemistry*, 45:141-148.
28. GARCEZ, W.S., GARCEZ F.R. RAMOS , L., CAMARGO, M.J. and DAMASCENO Jr., G.A. (1997) Sesquiterpenes from *Trichilia catigua*. *Fitoterapia* LXVIII, 87-88.
29. GARCEZ, F.R., GARCEZ W.S., ROQUE N.F., CASTELLANO E.E. and ZUKERMAN-SCHPECTOR J. (2000) 7 $\beta$ - Oxygenated limonoids from *Trichilia elegans* ssp. *Elegans*. *Phytochemistry*, 55: 733-740.
30. GARCEZ, F.R., GARCEZ W.S., RODRIGUES E.D., POTT V.L. and ROQUE N.F. (1996) Seco- Protolimonoids from *Trichilia elegans* ssp. *elegans*. *Phytochemistry*, 42: 1399-1403.
31. GARCEZ, F.R. (1995) Limonóides e protolimonóides de *Trichilia elegans* ssp. *elegans* A.juss. (Meliaceae). Tese (Doutorado em Química)- São Paulo-SP, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 165p.
32. GENG, Z.L., FANG X., DI Y.T.,ZHANG Q., ZENG Y., SHEN Y.M. and HAO X.J. (2009) Trichilin B, a novel limonoid with highly rearranged ring system from *Trichilia connaroides*. *Tetrahedron Letters* 50: 2132-2134.
33. GERVÁSIO, R. C. R. and VENDRAMIM, J. D. (2004) Efeito de extratos de Meliaceas sobre o parasitóide de ovos *Trichogramma pretiosum* Riley (Hymenoptera: Trichogrammatidae). *Neotropical Entomology*, 33:607-612.

34. GUANATILAKA, A.A.L., BOLZANI V.S., DAGNE E., HOFMANN G.A., JOHNSON R.K., MCCABE F.L. MATTERN M.R. and KINGSTON D.G.I. (1998) Limonoids Showing Selective Toxicity to DNA Repair-Deficient Yeast and Other Constituents of *Trichilia emetica*. *Journal Natural Products*, 61, 179-184.
35. GULLO, V.P., MIURA, I., NAKANISHI, K., CAMERON, A. F., CONNOLLY, J.D., DUNCANSON, F.D., HARDING, A.E., MCCRINDLE, R. and TAYLOR, D.A.H. (1975) Structure of prieurianin, a complex tetranortriterpenoid; nuclear magnetic resonance analysis at nonambient temperatures and X-ray structure determination. *Journal Chemistry Society Chemistry Communication*, 345-346.
36. HARDING, W.W., KRIEF S. MARTIN M.T. GRELLIER P. KASENENE J. and SÉVENET T. (2004) Cycloartanes, protolimonoids, a pregnane and new ergostane from *trichilia reticulata*. *Natural Product Letters* 15 (4): 253-260.
37. HILL, R.A. e SUTHERLAND A. (2009) Hot off the press. *Natural Product Reports*, 29: 725-728.
38. INADA, A., KONISHI, M. MURATA, H. and NAKANISHI, T. (1994) Structure of a new limonoid and a new triterpenoid derivative from pericarps of *Trichilia connaroides*. *Journal Natural Products*, 57: 1446-1449.
39. JOLAD, S.D., HOFFMANN, J.J., COLE, J.R., TEMPESTA, M.S. and BATES, R.B. (1980) Constituents *Trichilia hispida* (Meliaceae). 2A, New triterpenoid , hispidone and bourjotinolone A. *Journal Organic Chemistry*, 45: 3132-3135.
40. JOLAD, S.D., HOFFMANN, J.J., SCHRAM, K.H., COLE, J.R., TEMPESTA, M.S. and BATES, R.B. (1981) Constituents of *Trichilia hispida* (Meliaceae). 4. Hispidols A and B, two new tirucallane triterpenoids . *Journal Organic Chemistry*, 46: 4085-4088.

41. JOLAD, S.D., HOFFMANN, J.J., SCHRAM, K.H., COLE, J.R., TEMPESTA, M.S. and BATES, R.B. (1981) Constituents of the cytotoxic limonoids: hispidins A, B and C. *Journal Organic Chemistry*, 46: 641-644.
42. KETWARU, P., KLASS J., TINTO W.F., MCLEAN, S. and REYNOLDS, W.F. (1993) Pregnane steroids from *Trichilia schomburgkii*. *Journal of Natural Products*. 56(3): 430-431.
43. KOUL, O.; ISMAN. M.B.; KETKAR, C.M. (1990) Properties and uses of neen, *Azadirachta indica*. *Canada Journal Botonic* . 68:1-11
44. KRIEF, S., HUFFMAN M.A., SÉVENET T., HLADIK C.M., GRELLIER P., LOISEAU P.M. and WRANGRAM R.W. (2006) Bioactive Properties Plants Species Ingested by Chimpanzees (*Pan troglodytes schweinfurthii*) in the Kibale National Park, Uganda. *American Journal of Primatology* 68: 51-7.
45. KRIEF, S., MARTIN M.T., GRELLIER P., KASENENE J. and SÉVENET T. (2004) Novel Antimalarial Compounds Isolated in a Survey of Self-Medicative Behavior of Wild Chimpanzees in Uganda. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*.48: 3196-3199.
46. KUBO, I. and KLOCKE, J.A. (1982) An insect growth inhibitor from *Trichilia roka* (Meliaceae). *Experientia*, 38: 639-640.
47. LIMA, R.K. (2006) Caracterização Química e bioatividade do óleo essencial de folhas de goiabeira sobre a lagarta-do-cartucho do milho. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Lavras-MG, Universidade Federal de Lavras-UFLA, 57p.
48. LÓPES-OLGUÍN, J.; ADÁN, A.; OULDD-ABDALLAHI, E.; BUDIA, F.; DEL ESTAL, P.; VINUELA, E. (2002) Actividad de *Trichilia havanensis* Jacq

Meliaceae) en la mosca mediterrânea de la fruta *Ceratitis capitata* (Wied.) (Diptera: Tephritidae). *Bol. San. Veg. Plagas*, 28:299-306.

49. MACKINNON, S., DURST T. e ARNASON J.T. (1996) antimalarial Activity of Tropical Meliaceae Extracts and Gedunin Derivatives. *Journal Natural Products*, 60: 336-341.
50. MACLACHLAN, L.K. and TAYLOR, D.A.H. (1982) A revision of the structures of three limonoids. *Phytochemistry*, 21: 2426-2427.
51. MAMINATA, T., LIN Z., MING C., OLSEN C.E., NACOULMA O., GUISSOU P.I., QUEDRAGO Q. J. GUIGEMDE R.T. e BROGGER S.C. (2007) Cytotoxic kurubasch aldehyde from *Trichilia emetica*. *Natural Product Research, Part A: Structure and Synthesis*, 21(1), 13-17.
52. MARINHO, A. M. R. (2005) Metabolismo secundário de fungos endofíticos do gênero *Penicillium* associados às plantas *Murraya paniculata* (Rutaceae) e *Melia azedarach* (Meliaceae). Dissertação (Doutor em Ciências) – São Carlos – SP, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, 316p.
53. MATOS, A.P. (2006) Busca de compostos inseticidas : Estudo de espécies do gênero *Trichilia* (Meliaceae). Tese (Doutorado em Ciências – Química Orgânica) São Carlos- SP, Universidade Federal de São Carlos- Instituto de Química, 1-49p.
54. MATOS, A.P., NEBO L. VIEIRA P.C., FERNANDES J.B. e SILVA M.F.G.F. (2009). Constituintes Químicos e atividade inseticida dos extratos de frutos de *Trichilia elegans* e *T. catigua* (Meliaceae). *Química Nova*, 32(6): 1553-1556.
55. MATOS, A.P., NEBO L., VIEIRA P.C., SOUZA P.R., FERNANDES J.B., SILVA M.F.G.F. e RODRIGUES R.R. (2007) Atividade Biológica dos Extratos de Fungos e Sementes de *Trichilia* spp. Sobre *Spodoptera frugiperda*:

Limonóides de *T. catigua*. Livro de resumos em anais da 30ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química.

56. MOREIRA, A.S.N. (2001) Constituintes químicos de *Flindersia brayleyana*: uma contribuição à Química da família Rutaceae. Tese (Mestrado em Produção Vegetal)- Campos dos Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 1-19p
  
57. MOSQUETA, I.S. (1995) Morfologia e desenvolvimento dos frutos, sementes e plântulas de cabralea canjerana Vell. Mart., *Guarea kunthiana* A. Juss e *trichilia catigua* A. Juss (meliaceae- melioideae).Tese (Doutorado em ciências biológicas)- Rio claro-SP, Universidade Estadual Paulista- Instituto de Biociência, 160p.
  
58. MOSSINI, S.A. (2006) Efeitos de extratos de *Azadirachta indica* A. juss (Meliaceae) na produção de micotoxinas e na morfologia de fungos toxigênicos. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas) – Maringá-PR., Universidade Estadual de Maringá, 49p
  
59. MUSZA, L.L., KILLAR L.M., SPEIGHT P., BARROW C.J., GILLUM A.M. and COOPER R. (1995) Minor Limonoids from *Trichilia rubra*. *Phytochemistry*, 39(3) 621-624.
  
60. MUSZA, L.L., KILLAR L.M., SPEIGHT P., MCELHINEY, S., BARROW C.J., GILLUM A.M. and COOPER R. (1994) Potent new cell adhesion inhibitory compounds from the root of *Trichilia rubra*. *Tetrahedron*, 50: 11369-11378.
  
61. MULHOLLAND, D.A. and TAYLOR, D.A.H. (1980) Limonoids from the seed of the Natal mahogany, *Trichilia dregeana*. *Phytochemistry*, 19: 2421-2425.

62. NAKATANI, M., IWASHITA T., NAOKI H., and HASE T. (1985) Structure of Limonoid Antifeedant from *Trichilia Roka*. *Phytochemistry* 24(1): 195-196
63. NAKATANI, M., JAMES J.C. and NAKANISHI K. (1981) Isolation and structures of Trichilins, Antifeedants against the Southern army Worm. *Journal American Chemistry Society*, 103: 1228-1230.
64. NAKATANI, M., OKAMOTO, M., IWASHITA T., MIZUKAWA, K., NAOKI, H. and HASE, T. (1984) Isolation and structures of three seco-limonoids, insect antifeedants from *Trichilia roka* (meliaceae). *Heterocycles*, 22: 2335-2340.
65. NAKATANI, M., IWASHITA T., MIZUKAWA, K. and HASE, T. (1987) Trichilin, a New hexacyclic limonoid from *Trichilia roka*. *Heterocycles*, 26: 43-46.
66. NAKATANI, M. and NAKANISHI, K. (1993) Structures of antifeedant limonoids trichilins F and G, from *Trichilia roka*. *Heterocycles*, 36: 725-731.
67. OKORIE, D.A. and TAYLOR D.A.H. (1967) The structure of heudelottin, an extractive from *Trichilia heudelottii*. *Journal Chemistry Society, Chemistry Communication*.,83-87.
68. OKORIE, D.A. and TAYLOR, D.A.H. (1968) Limonoids from the timber of *Trichilia heudelottii*. *Journal of the Chemical Society*, (14), 1828-31.
69. OKORIE, D.A. and TAYLOR, D.A.H. (1972) Limonoids from *Trichilia heudellotti* parte II. *Journal Chemistry Society Perkin Trans. I*, 1488-1490.
70. OLUGBADE, T.A. (1991) Tetracyclic triterpenoids from *Trichilia prieuriana* leaves. *Phytochemistry* 30: 698-700.

71. OLUGBADE, T.A. and ADESANYA S.A. (1999) Prieurianoside, a protolimonoid glucoside from the leaves of *Trichilia prieuriana*. *Phytochemistry* 54: 867-870.
72. HANTOS, S.M., TRIPATHY, S., ALIBHAI, N., and DURST, T. (2001) Synthesis of trichiliasterones A and B-16-ketosteroids isolated from *Trichilia hirta* and *Trichilia Americana*. *Canada Journal Chemistry*, 79: 1747-1753.
73. ORTEGO, F., LÓPES-OLGUIN J., RUIZ M. and CASTARERA P. (1998) Effects of Toxic and Deterrent Terpenoids on Digestive Protease and Detoxication Enzyme Activities of Colorado Potato Beetle Larvae. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 63: 76-84.
74. PENNINGTON, T.D.(1981) Flora da reserva Ducke, Amazonas, Brasil: Meliaceae – *Floresta Neotropical*. 28: 1-470.
75. PEREIRA, A. (2001). Química e atividade inseticida de *Trichilia catigua* em relação a lagarta do cartucho-do-milho *Spodoptera frugiperda*. São Carlos. Programa de Pós-Graduação em Química , UFSCar. Dissertação de Mestrado.
76. PIZZOLATTI, M.G., VENSON A.F., SMÂNIA A.Jr. e BRAZ-FILHO R. (2002) Two Epimeric Flavalignans from *Trichilia catigua* (Meliaceae) with Antimicrobial Activity. *Z. Naturforsch.* 57c, 483-488.
77. PROKSCH, P.; EDRADA, R.; EBEL, R.; BOHNENSTENGELI, F. I. and NUGROHO, B. W. (2001) Chemistry and biological activity of rocaglamide derivatives and related compounds in *Aglaia* species (Meliaceae). *Current Organic Chemistry*, 5:923-938.
78. PUPO, M.T., VIEIRA P.C., FERNANDES J.B. and SILVA M.F.G.F. (1997)  $\gamma$ -lactones from *Trichilia clausenii*. *Phytochemistry*, 48(2): 307-310.

79. PUPO, M. T.; VIEIRA, P. C.; FERNANDES, J. B. and SILVA, M. F. G. F. (1995) A cycloartane triterpenoid and  $\omega$ -phenyl alkanic and alkenic acids from *Trichilia clausenii*. *Phytochemistry*, 42:795-798.
80. PUPO, M. T.; VIEIRA, P. C.; FERNANDES, J. B. and SILVA, M. F. G. F. (1997) Androstane and pregnane 2 $\beta$ , 19-hemiketal steroids from *Trichilia clausenii*. *Phytochemistry*, 45:1495-1500.
81. PUPO, M.T. (1997) b. Constituintes químicos de *Trichilia clausenii* (Meliaceae). Tese (Doutorado em Química) - São Carlos – MG, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, 315 p.
82. PUPO, M.T., ADORNO, M.A.T., VIEIRA, P.C. FERNANDES, J. B. SILVA, M. F. G. and PIRANI J.R. (2002) Terpenoids and Steroids from *Trichilia* Species. *Journal of Brazilian. Chemistry. Society.*, 13 (3):382-388.
83. PURUSHOTHAMAN, K.K., VENKATANARASIMHAN, M., SARADA, A., CONNOLLY, J.D. and RYCROFT, D.S. (1987) Trijugins A and B, tetranortriterpenoids with a novel rearranged carbon skeleton from *Heynea trijuga* (Meliaceae). *Canada. Journal Chemistry*, 65: 35-37.
84. RAMÍREZ, M. C.; TOSCANO, R. A.; ARNASON, J.; OMAR, S.; ROJAS, C. M. C. G. and MATA, R. (2000) Structure, conformation and absolute configuration of new antifeedant dolabellanes from *Trichilia trifolia*. *Tetrahedron*, 56:5085-5091.
85. RODRIGUES, V.F. (2009) Estudo fitoquímico da espécie *Trichilia quadrijuga* (Meliaceae) e seu potencial antimicrobiano. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do norte Fluminense - UENF, 297 p.

86. RODRIGUES, V.F.; CARMO H.M.; OLIVEIRA R.R.; BRAZ-FILHO R.; MATHIAS L.; VIEIRA I.J.C. (2009) Isolation of Terpenoids from *Trichilia quadrijuga* (Meliaceae) by Droplrt Counter-Current Chromatography. *Chomatographia*. 70, 1191-1195.
87. RODRIGUES, V.F., CARMO, H.M., BRAZ-FILHO, R., MATHIAS, L. e VIEIRA I.J.C. (2008) Protolimonóides isolados de *Trichilia quadrijuga*. Resumo em anais da 31ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química.
88. RODRIGUEZ, B.; CABALLERO, C.; ORTEGO, F.; CASTAÑERA, P. (2003) A new tetranortriterpenoid from *Trichilia havanensis*. *Journal Natural Products*, 66:452-454.
89. RODRIGUEZ-HARN, L., CÁRDENAS, J. e ARENAS, C. (1996) Trichavensin, a pteridian derivative from *Trichilia havanensis*. *Phytochemistry*, 43: 457-459.
90. ROEL, A. R.; VENDRAMIM, J. D.; FRIGHETTO, R. T. S.;FRIGHETTO, N. (2000) Efeito do extrato acetato de etila de *Trichilia pallida* Swartz (Meliaceae) no desenvolvimento e sobrevivência da lagarta-do-cartucho. *Bragantina. Entomol. Brasil* 29, 59:53-58.
91. SALLES, L.R. (1995) Evolução de limonóides em Meliaceae e estudo fitoquímico de *Khaya senegalensis* (Meliaceae). Tese (doutorado em Química)- São Carlos-MG, Universidade Federal de São Carlos-UFSCar, 277p.
92. SANTOS, L.M. (2005) Estudo Fitoquímico e avaliação da atividade citotóxica e antioxidante de *Myroxylon lalsamum*. Monografia (Licenciatura em Química), Campos dos Goytacazes- RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.

93. SARAIVA, R.C.G.; PINTO A. C. (2006) Triterpenos e alcalóide tipo cantinona dos galhos de *Simaba polyphyla* (CAVALCANTE) W.W. THOMAS (Simaroubaceae). *Química Nova*. 29:264-268.
94. SCHUMUTTERER, H. (1988) Potential of azadirachtin-containing pesticides for integrated pest control in developing and industrialized countries. *Journal of insect Physiology*, 34: 713-719.
95. SIMMONDS, M.S., STEVENSON P.C. PORTER E.A. e VEICH N.C. (2001), Insect Antifeedant Activity of Three New Tetranortriterpenoids from *Trichilia pallida*. *Journal of Natural Products*, 64: 1117-1120.
96. SOUZA, P.R., PAULA V.F., CORREIA S.J. e NASCIMENTO J.C. (2009) Terpenos das folhas de *Trichilia silvatica* (Meliaceae). Resumo em anais da 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.
97. TANE, P.; AKAM M.T.; TSOPMO A.; NDI C.P.; STERNER O. (2004) Two labdane diterpenoids and a seco-tetranortriterpenoid from *Turreanthus africanus* (Meliaceae). *Phytochemistry*, 65(23):3083-3087.
98. TANG, W., HIOKI H., HARADA K., KUBO M. and FUKUYAMA Y. (2007) Antioxidant Phenylpropanoid-Substituted picatechins from *Trichilia catigua*. *Journal Natural Products*, 70, 2010–2013.
99. TAYLOR, D.R. (1971) New limonoids from *Trichilia trifolia* (Meliaceae) *Revista Latino Americana de Química*, 2: 87-92.
100. TERRA, W.S., RODRIGUES, V.F., GONÇALVES, M. S. MATHIAS, L. VIEIRA, I.J.C. e BRAZ-FILHO, R. (2008), Protolimonóides isolados de *Trichilia lepidota* (Meliaceae). 13º Encontro de Iniciação Científica da UENF.

101. TERRA, W.S., VIEIRA, I.J.C. e BRAZ-FILHO, R. (2009), Constituintes Químicos do extrato hexânico das folhas de *Trichilia lepidota* (Meliaceae). 14º Encontro de Iniciação Científica da UENF.
102. TINTO, W.F., JAGESSAR, P.K., JETWARU, P., REYNOLDS, W. F. and MCLEAN, S. (1991) Constituents of *Trichilia schomburgkii*. *Journal Natural Products*, 54: 972-977.
103. VEIGAS, J.C. (2003) Terpenos com atividade inseticida: Uma alternativa para o controle químico de insetos. *Química Nova*, 26: 390-400
104. VENDRAMIM, J.D.(1997) Uso de plantas inseticidas no controle de pragas. Ciclo de palestras sobre Agricultura orgânica, 2. Campinas: Fundação Cargill, p.64-69.
105. VENKATANARASIMHAN, M. and KUNDU, A.B. (1990) Isolation and characterization of trijugin B acetate from *Heynea trijuga* Roxb. *Ind Journal Chemistry*, 29B: 970.
106. VIEIRA, P.C.; CORRÊA A.G.(2007) Produtos Naturais no Controle de Insetos. Série de Textos da Escola de Verão em química. V-3, 2ª Ed. EduFSCar, São Carlos, SP.
107. ZHANG, H.P., WU S.H., SHEM Y.M. MA Y.B. WU D.G. QI S.H. e LUO X.D. (2003) A pentanortriterpenoid with a novel carbon skeleton and a new pregnane from *Trichilia connaroides*. *Canada Journal Chemistry* 81: 253-257.
108. WALTERMAN, P.G. GRUDON, M.F. (1983) Chemistry and chemical taxonomy of the Rutales. 1. ed. *Lodon. Academic Press Inc. Ltd*, 464p.
109. WANG, X.N., FAN C.Q., YIN S., GAN L.S. e YUE J.M. (2007) Structural elucidation of limonoids and steroids from *Trichilia connaroides*. *Phytochemistry*, 69 (6): 1319-1327.