

TRITERPENOS DAS FOLHAS DE *Guarea guidona* L.

Maysa FURLAN*
Marcia Nasser LOPES*

- RESUMO: O estudo químico das folhas de *G. guidona*, coletadas nas cercanias de Araraquara, culminou no isolamento de quatro triterpenos derivados do cicloartano e de estigmasterol, em grande quantidade. As propostas estruturais dessas substâncias foram baseadas em métodos espectrométricos como RMN-¹H, ¹³C, IV e EM.
- UNITERMOS: *G. guidona*; Meliaceae; triterpenos; cicloartanos.

Introdução

A família Meliaceae é caracterizada quimicamente pela frequente ocorrência de tetranortriterpenóides denominados de limonóides ou meliacinas⁸. Estudos fitoquímicos recentes de dois espécimens de *G. trichilioides* (Meliaceae), sinônimo de *G. guidona*, coletados no Amazonas e Rio de Janeiro, forneceram, como principais constituintes, triterpenos derivados do cicloartano, um limonóide, além de diterpenos apresentando esqueletos labdânico e clerodânico^{3, 4}.

Este trabalho descreve o isolamento de quatro triterpenos derivados do cicloartano, contribuindo assim com a descrição química desta espécie tão vastamente distribuída no Brasil e no entanto tão pouco estudada¹.

Resultados e discussão

As folhas secas e moídas de *G. guidona* foram extraídas com n-hexano e dicloro-metano. Através de métodos cromatográficos usuais foram isolados, desses extratos, os derivados do cicloartano 1, 2 e 3, 4, respectivamente. As substâncias 1 e 2

* Departamento de Química Orgânica - Instituto de Química de Araraquara - UNESP - 14800-900 - Araraquara - SP.

apresentaram banda de absorção no IV em 1.700 cm^{-1} e espectro de RMN- ^1H compatível com triterpeno derivado do cicloartano que apresenta um grupo carbonila no C-3. No espectro de RMN- ^1H dois dubletos em 0.80 e 0.60 ppm ($J = 4.0\text{ Hz}$) são característicos de cicloartenonas⁶. Os espectros de RMN- ^{13}C destas substâncias (Tabela 1) mostraram um sinal em 216.0 ppm, confirmando a presença do grupo carbonílico. As análises dos demais dados de RMN- ^1H , ^{13}C e EM permitiram identificá-los como cicloartenona e 3,23-dioxo-cicloartan-24-eno, respectivamente^{4, 7}. A substância 1 apresenta ocorrência inédita em Meliaceae.

A correlação de 1 e 2 com derivados do cicloartano-3-oxo foi estabelecida por comparação dos seus dados de RMN ^{13}C com aqueles já descritos na literatura^{2, 5}.

As substâncias 3 e 4 apresentam um grupo hidroxílico no C-3, confirmado pela presença de uma banda de absorção em 3.500 cm^{-1} no IV, além da absorção em 3.30 ppm (m, 1H) atribuída ao H-3 e do típico dubleto, relativo ao H-19 (0.50 e 0.30 ppm, $J = 4.0\text{ Hz}$), em campo mais alto que o correspondente sinal dos 3-oxo-cicloartanos, em RMN ^1H .

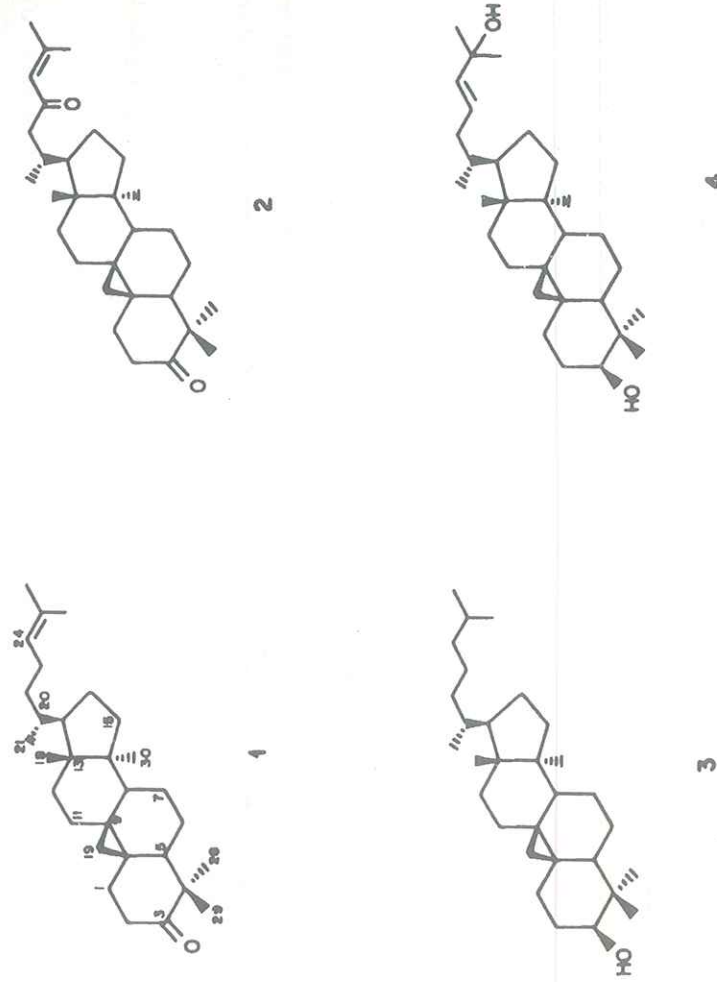


FIGURA 1 - Estruturas dos derivados do cicloartano.

Tabela 1 - Deslocamentos químicos (ppm) observados nos espectros de RMN- ^{13}C de 1, 2, 3 e 4 (CDCl₃, 50 MHz)

| C | 1 | 2 | 3 | 4 |
|----|---------|---------|--------|---------|
| 1 | 33.3 t* | 33.3 t | 31.9 t | 31.3 t |
| 2 | 37.3 t | 37.3 t | 30.4 t | 30.9 t |
| 3 | 216.0 s | 216.2 s | 78.5 d | 78.2 d |
| 4 | 50.1 s | 50.0 s | 40.5 s | 41.2 s |
| 5 | 48.4 d | 48.3 d | 47.1 d | 48.1 d |
| 6 | 21.0 t | 21.4 t | 21.1 t | 21.5 t |
| 7 | 27.9 t | 28.2 t | 27.5 t | 28.4 t |
| 8 | 47.7 d | 47.7 d | 47.9 d | 47.8 d |
| 9 | 21.4 s | 20.9 s | 20.0 s | 20.2 s |
| 10 | 25.9 s | 25.9 s | 25.9 s | 26.2 s |
| 11 | 25.6 t | 25.9 t | 26.2 t | 26.3 t |
| 12 | 35.5 t | 35.4 t | 35.5 t | 35.9 t |
| 13 | 45.2 s | 45.3 s | 45.3 s | 45.7 s |
| 14 | 48.4 s | 48.8 s | 49.0 s | 49.3 s |
| 15 | 32.7 t | 32.6 t | 32.0 t | 32.6 t |
| 16 | 26.7 t | 26.6 t | 26.5 t | 26.6 t |
| 17 | 52.2 d | 52.4 d | 46.3 d | 52.4 d |
| 18 | 17.9 q | 17.9 q | 18.2 q | 18.7 q |
| 19 | 29.4 t | 29.6 t | 29.8 t | 29.9 t |
| 20 | 35.8 d | 33.3 d | 42.5 d | 36.3 d |
| 21 | 18.2 q | 17.9 q | 62.7 q | 18.3 q |
| 22 | 36.4 t | 51.6 t | 30.8 t | 39.6 t |
| 23 | 24.9 t | 201.3 s | 25.0 t | 141.8 d |
| 24 | 125.1 d | 124.3 d | 39.5 t | 124.8 d |
| 25 | 130.0 s | 154.3 s | 28.0 d | 69.9 s |
| 26 | 17.5 q | 25.9 q | 22.5 q | 30.9 q |
| 27 | 25.7 q | 19.3 q | 22.5 q | 30.9 q |
| 28 | 19.2 q | 19.2 q | 19.3 q | 19.5 q |
| 29 | 22.1 q | 22.0 q | 25.8 q | 26.2 q |
| 30 | 20.6 q | 20.6 q | 14.0 q | 14.8 q |

* Multiplicidades confirmadas por DEPT.

Os dados de RMN-¹³C corroboram esta atribuição. A análise dos espectros de RMN-¹H e ¹³C, além do EM, permitiram a identificação de 3 como 3,21-diidroxi-cicloartano, já isolado de um espécimen de *G. trichilioides*⁴. A ocorrência dessa substância em dois espécimens de *G. trichilioides*, coletados em locais e épocas distintas, é muito interessante pois cicloartanos oxidados no C-21 são muito raros. A substância 4 foi identificada como 3,25-diidroxi-cicloartan-23-eno, também já isolada de outros espécimens de *G. trichilioides*^{3,4}. Esta identidade foi baseada na análise dos dados físicos e espectrais obtidos.

Experimental

Os espectros de RMN¹H e ¹³C foram realizados em CDCl₃, em um espectrômetro Bruker operando a 200 e 50 MHz, respectivamente.

Material

As folhas de *G. guidona* foram coletadas no Bairro dos Machados, Araraquara - SP, pelo Prof. Dr. Gilberto Luiz Pozetti (Instituto de Química - UNESP - Araraquara).

Extração e isolamento dos constituintes

As folhas de *G. guidona* secas e moídas (1.0 kg) foram extraídas com hexano (3.0 g) e CH₂Cl₂ (4.0 g). O extrato hexânico foi cromatografado em coluna de sílica gel eluída com hexano: AcOEt em gradiente crescente de polaridade e as frações foram purificadas por TLC (benzeno: ACOEt, 9:1 e 8:2), tendo sido isoladas as substâncias 1 (10 mg) e 2 (42 mg). O extrato diclorometânico foi cromatografado em coluna de sílica eluída com CH₂Cl₂:AcOEt em gradiente crescente de polaridade. As frações com características terpênicas foram purificadas por TLC (benzeno:acetato de etila 8:2 e 7:3), culminando no isolamento de 3 (12 mg) e 4 (56 mg).

O extrato diclorometânico também forneceu um diterpeno já descrito anteriormente³.

As substâncias 1, 2, 3 e 4 foram identificadas através de comparação de seus dados espectrais com aqueles reportados na literatura^{4,7}.

Os dados de RMN ¹³C, indispensáveis à determinação estrutural desta classe de substâncias, estão listados na Tabela 1.

Conclusões

Estudos fitoquímicos sistemáticos das folhas de *G. guidona* estão sendo realizados pois existem poucos dados químicos registrados na literatura, acerca desse órgão, na família Meliaceae.

Dos espécimens coletados na região amazônica, foram isolados doze derivados do cicloartano, um limonóide e um diterpeno labdânico^{3,4}. Dos espécimens coletados no Sudeste, Rio de Janeiro e São Paulo, o maior número de representantes foi observado para a classe dos diterpenos e dos triterpenos derivados do cicloartano aqui relatados. Nenhum limonóide foi isolado desses espécimens.

O conhecimento da química das folhas de diferentes espécies de Meliaceae pode, talvez, auxiliar no entendimento das funções desempenhadas pelos metabólitos secundários presentes neste órgão.

Agradecimentos

Os autores são gratos à FUNDUNESP, pelo suporte financeiro, e ao Dr. Gilberto Luiz Pozetti, pela coleta do material botânico.

FURLAN, M., LOPES, M. N. Triterpenes of the leaves from *Guarea guidona* L. *Ecl. Quím.*, São Paulo, v. 18, p. 113-118, 1993.

■ **ABSTRACT:** *The chemical studies of the leaves from G. guidona, collected in Araraquara region, afforded four cycloartane triterpene derivatives together with stigmastanol. The structural assignments are based on physical and spectral data.*

■ **KEYWORDS:** *G. guidona, Meliaceae; triterpenes; cycloartanes.*

Referências bibliográficas

1. ANGELY, J. *Flora Analítica e Fitogeográfica do Estado de São Paulo*, p. 367-9, 1970.
2. BLUNT, J. W., MUNRO, M. R. G. *Org. Magn. Reson.*, v. 13, p. 26, 1980.
3. FURLAN, M., LOPES, M. N., FERNANDES, J. B. *Phytochemistry*, 1992. (Submetido)
4. FURLAN, M., ROQUE, N. F., WOLTER FILHO, W. *Phytochemistry*, 1992. (No prelo)
5. HERZ, W., WATANABE, K., KULANTHAIVEL, P., BLOUNT, J. F. *Phytochemistry*, v. 24, p. 2 645, 1985.

6. ISAEV, M. I., GOROVITS, M. B., ABUBAKINOV, N. K. *Chem. Nat. Prod.*, v. 21, p. 399, 1985.
7. PASCUAL-TEREZA, J., URONES, J. G., MARCOS, I. S., BASABE, P., CUADRADO, M. J. S., MORO, R. F. *Phytochemistry*, v. 26, p. 1 767, 1987.
8. TAYLOR, D. A. H. *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.*, v. 45, p. 1, 1984.

Recebido em 27.1.1993.

Aceito em 5.3.1993.

I
C
I
2
C
N
N