

ÁCIDO 3 β -O- β -D-GLICOPIRANOSIL-21 β -E-CINAMOILOXIOLEAN-12-EN-28-ÓICO, UM NOVO TRITERPENO GLICOSÍDICO DE *ENTEROLOBIUM CONTORSTISILIQUM* (VELL.) MORONG*

Maria Célia C. Delgado^a, Marcelo S. da Silva^a e R. Braz Filho^b

^aNúcleo de Pesquisas em Produtos Naturais, Universidade Federal da Paraíba; 58.000 – João Pessoa (PB).

^bDepartamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro; 23460 – Seropédica, Rio de Janeiro (RJ).

RESUMO

O ácido 3 β -O- β -D-glicopiranosil-21 β -E-cinamoiloxiolean-12-en-28-óico foi isolado dos frutos de uma espécie de *Enterolobium contorstisiliquum* (Vell.) Morong, família Leguminosae. A estrutura deste triperpeno glicopiranosídico inédito foi estabelecida com base na análise de dados fornecidos por espectros I.V., R.M.N. (¹H e ¹³C) e de massas da substância original e do derivado acetilado.

ABSTRACT

The 3 β -O- β -D-glicopyranosyl-21 β -E-cinnamoyloxyolean-12-en-28-oic acid was isolated from the fruits of *Enterolobium contorstisiliquum* (Vell.) Morong, family Leguminosae. The structure of this triterpene glicopyranoside has been established by analysis of the spectroscopic (IR, MS, ¹H NMR and ¹³C NMR) data of the natural product and of the acetate derivative.

INTRODUÇÃO

A espécie vegetal *Enterolobium contorstisiliquum* (Vell.) Morong é uma árvore que ocorre abundantemente no Nordeste do Brasil e os seus frutos são conhecidos pela toxidez em gado.¹ A madeira pardo-amarelada é utilizada para fabricação de canoas, cochos, tabuado de forro, gamelas e na construção civil.² As cascas e folhas são ictiotóxicas.³ Em trabalho anterior⁴ relatou-se outros triterpenóides isolados da mistura obtida por hidrólise ácida do extrato etanólico de frutos desta planta, sendo um deles inédito (I). Continuação deste estudo conduziu ao isolamento de novo triperpeno (3), derivado 3 β -O- β -D-glicopiranosil de I.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O espectro I.V. (KBr) revelou a presença de grupos hidroxila (3450-2500 cm⁻¹), carboxila (1710 cm⁻¹), ligação dupla conjugada (1630 cm⁻¹) e carbonila conjugada (1690 cm⁻¹).

O espectro de massas não registrou o pico correspondente ao íon molecular (M⁺ 764, C₄₅H₆₄O₁₀). Os picos em m/z 246 (99%), 201 (98%), 207 (16%) e 189 (36%) foram correlacionados com os fragmentos 8, 9, 10 e 11, respectivamente, e permitiram classificar a substância natural em estudo como triperpeno pentacíclico Δ^{12} -insaturado.^{5,6} A presença das unidades cinamoiloxi e glicopiranosila foi deduzida com base nos picos em m/z 148 (5: C₉H₈O₂⁷⁺) e 131 (6: C₉H₇O⁷⁺) e 163 (7: C₆H₁₁O₅⁷⁺), respectivamente.

A análise dos espectros de R.M.N. ¹³C da substância original (20 MHz, CD₃OD, TMS) e do derivado acetilado (20 MHz, CDCl₃, TMS) (Tabela 1) confirmou a estrutura triterpênica pentacíclica Δ^{12} -insaturada, definindo-se como pertence à série olean-12-eno pelos deslocamentos químicos dos carbonos 12 (3: 124, 20; 4: 123,41 ppm) e 13 (3: 143,78; 4: 142,20 ppm), já que na série urs-12-eno estes carbonos absorvem em torno de 125 (C-12) e 139 ppm (C-13).⁹ A presença do grupo E-cinamoiloxi foi confirmada pelos sinais em 167,82 (C-9'), 119,23 (C-8'), 146,01 (C-7'), 135,59 (C-1'), 129,19 (C-2' e C-6'), 129,97 (C-3' e C-5') e 131,43 ppm (C-4'), interpretados por análise comparativa com o ácido E-cinâmico [172,2 (COOH), 117,4 (C α), 146,8 (C β), 134,0 (C-1), 128,2 (C-2 e C-6), 128,8 (C-3 e C-5), 130,5 (C-4)]¹⁰ e com o ácido 3 β -hidroxi-21 β -E-cinamoiloxiolean-12-en-28-óico (I) isolado da mesma planta.⁴ A unidade glicosídica foi reconhecida pelos sinais em 106,59 (C-1''), 75,58 (C-2''), 78,22 (C-3''), 71,63 (C-4''), 77,55 (C-5'') e 62,76 (C-6'') comparados com os deslocamentos químicos revelados pelo triperpeno 12⁷ utilizado como modelo (Tabela 1). Os dados fornecidos pelo espectro do derivado acetilado (4) e comparação com a substância modelo 13⁸ corroboraram para estas deduções (Tabela 1). Os dados de R.M.N. ¹³C permitiram ainda definir a posição e a estereoquímica de cada um dos grupos glicopiranosiloxi e E-cinamoiloxi no esqueleto triterpenóide. Os deslocamentos químicos dos carbonos 1, 2, 3, 4, 5, 23 e 24 (39,67, 26,24, 90,44, 40,04, 56,88, 28,77 e 17,04 ppm, respectivamente) comparados com os correspondentes da substância modelo 12 (39,2, 26,7, 88,8, 39,6, 56,4, 28,1 e 16,8 ppm)⁷ indicaram que o grupo glicopiranosiloxi ocupa posição equatorial do carbono 3. A ocupação de posição axial deste carbono provocaria modificações nos deslocamentos químicos dos carbonos acima referidos, como pode ser deduzida pela avaliação dos dados dos triperpenos epi-

* Esta publicação envolve parte do trabalho químico da tese de Mestrado submetida por M.C.C.D. ao NPPN, Laboratório de Tecnologia Farmacêutica da Universidade Federal da Paraíba; a referência 4 descreve outra parte deste trabalho.

TABELA 1

Deslocamentos químicos dos átomos do ácido 3 β -glicopiranosil-21 β -E-cinamoiloxiolean-12-en-28-óico (3) e de seu derivado acetilado (4), comparados com substâncias modelo 1,⁴ 12⁷ e 13⁸. Os espectros de 1, 4 e 13 foram registrados em CDCl₃, de 3 em CD₃OD e de 12 em C₅D₅N. Os valores foram anotados em ppm (δ) e TMS foi utilizado como referência interna.

C	1	3	4	12 ^a	13
1	38,48	39,67	39,34	39,20	
2	27,17	26,24	27,71	26,70	
3	78,48	90,44	90,46	88,80	
4	38,78	40,04	38,46	39,60	
5	55,24	56,88	55,54	56,40	
6	18,40	18,76	18,34	18,50	
7	32,77	33,96	32,71		
8	39,24	40,48	38,85		
9	47,63	48,88	48,03		
10	36,99	37,99	36,33		
11	23,43	24,45	24,14		
12	122,65	124,20	123,41		
13	142,77	143,78	142,20		
14	41,74	42,78	41,58		
15	27,77	28,57	28,69		
16	24,45	25,19	25,69		
17	47,92	48,88	46,34		
18	40,71	42,04	40,49		
19	46,61	47,83	47,63		
20	35,31	36,21	35,26		
21	75,61	76,76	75,30		
22	36,77	37,69	36,79		
23	28,14	28,77	28,60	28,10(C-28)	
24	15,71	17,04	16,29	16,80(C-29)	
25	15,34	15,92	15,21	15,80(C-19)	
26	16,93	17,76	17,05	16,50(C-18)	
27	25,74	26,93	25,69		
28	178,72	179,00	181,46		
29	28,82	29,24	29,58		
30	18,40	19,22	18,14		
1'	134,30	135,59	134,45		
2', 6'	127,86	129,19	128,00		
3', 5'	128,65	129,97	128,81		
4'	129,99	131,43	130,25		
7'	144,26	146,01	144,70		
8'	118,37	119,23	118,33		
9'	166,32	167,82	166,51		
1''	—	106,59	102,91	106,90	101,70
2''	—	75,58	71,57	75,70	71,40
3''	—	78,22	72,93	78,70	73,05
4''	—	71,63	68,92	71,80	68,60
5''	—	71,55	71,75	78,30	71,95
6''	—	62,76	62,28	63,10	62,00

^autilizou-se somente os deslocamentos químicos considerados necessários para comparação.

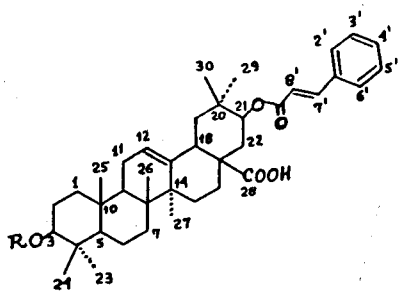
méricos 15a e 15b.¹¹ Os deslocamentos químicos dos carbonos da unidade glicosídica da substância natural (3) analisados em comparação com os do glicosídeo 12 revelaram que a glicose está ligada ao oxigênio etéreo do carbono 3 através da ligação β (Tabela 1). Esta dedução apoiou-se nos dados do derivado acetilado (4) e dos modelos 13⁸ e 14¹².

A localização do grupo E-cinamoiloxi na posição equatorial do carbono 21 foi definida pelos deslocamentos químicos dos carbonos 20, 21, 22, 29 e 30 (36, 21, 76,76, 37,69, 29,24 e 19,22 ppm, respectivamente), semelhantes aos registros no triterpeno 1 (Tabela 1). A possibilidade de localização do grupo E-cinamoiloxi no átomo de carbono 3 foi

afastada pela análise comparativa envolvendo os deslocamentos químicos dos carbonos 1, 2, 3, 4, 5, 23 e 24 de 3 (Tabela 1) e do triterpenoide 16.¹³

Confirmação adicional da presença e da configuração da unidade E-cinamoiloxi foi obtida da análise do espectro de

R.M.N. ¹H (60 MHz, CDCl₃, TMS) do derivado acetilado (4): 7,25 (d, J = 16 Hz, H-7'), 6,22 (d, J = 16 Hz, H-8'), 7,32-7,04 (m, 5H-2', 3', 4', 5', 6'). Os outros sinais registrados neste espectro revelaram-se em acordo com as deduções estruturais.



1 R=H

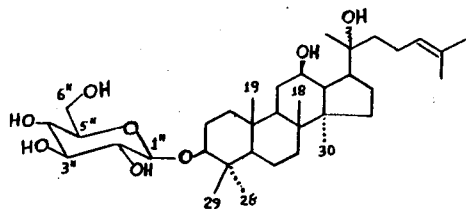
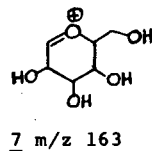
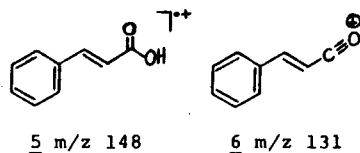
2 R=Ac

3 R=RO

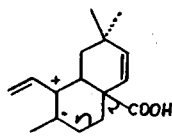
4 R'=Ac

R'=H

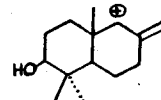
R'=Ac



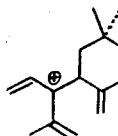
12



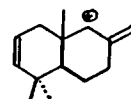
8 m/z 246



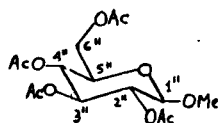
10 m/z 207



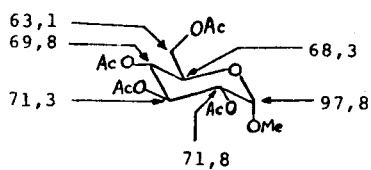
9 m/z 201



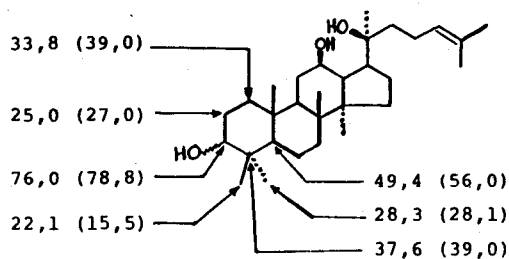
11 m/z 189



13

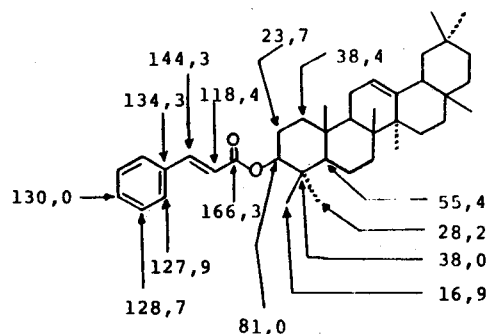


14



15a 3α-OH

15b 3β-OH (valores de δ entre parentesis)



16

CONCLUSÃO

Os dados espectrais discutidos permitiram deduzir a estrutura de ácido 3 β -O- β -D-glicopiranosil-21 β -E-cinamoiloxiolean-12-en-28-óico (3) para a substância natural isolada de *Enterolobium contortisiliquum*, surgindo a estrutura 4 para o derivado acetilado. O glicosídeo triterpênico pentacíclico (3) e o seu derivado acetilado (4) são inéditos. Outros triterpenóides isolados da mesma espécie foram descritos recentemente na literatura.⁴ Os resultados dos testes biológicos envolvendo o extrato bruto e das substâncias isoladas serão publicados oportunamente por outros autores.

PARTE EXPERIMENTAL

Isolamento da substância 3 do *Enterolobium contortisiliquum*. Os frutos de uma espécie (identificada pela botânica Maria de F. Agra, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa) foram coletados em João Pessoa, Estado da Paraíba. Após secagem, os frutos foram convertidos em pó (900 g) e extraídos em Soxhlet com hexano e depois com EtOH. O extrato etanólico foi concentrado em evaporador rotativo, sob pressão reduzida, e forneceu 2,4 Kg de resíduo pastoso. Parte deste material (968g) foi solubilizada em etanol e deixada em câmara fria durante 5 horas. O precipitado obtido (saponinas) foi separado e submetido a sucessivas precipitações em etanol. Parte deste material (12g) foi fracionado em coluna de sílica gel, utilizando-se como eluentes CHCl₃ e mistura de CHCl₃ e MeOH obedecendo gradual aumento de polaridade com quantidades crescentes. Foram coletadas 238 frações de 50 ml cada uma. Estas frações foram reunidas em grupos com base na análise comparativa por cromatografia em camada delgada de sílica. O material do grupo IX, oriundo da reunião das frações 216 a 225, eluídas com CHCl₃ + MeOH (80:20), após várias tentativas de recristalização sem sucesso, foi purificado por cromatografia em camada delgada preparativa de sílica gel, obtendo-se 3 (250 mg).

Ácido 3 β -O- β -D-glicopiranosil-21 β -E-cinamoiloxiolean-12-en-28-óico (3). P.f. 250-252°C (MeOH). I.V. ($\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$) 3450, 3000-2500, 1710, 1690, 1630, 1580, 1500, 1260, 1210, 1070, 1020, 960. E.M. m/z (intensidade relativa): 764 (M⁺, ausente), 448 (5), 413(5), 412(6), 391(5), 247(22), 246(99), 233(11), 207(16), 203(32), 201(98), 200(6), 191(12), 190(35), 189(36), 188(8), 187(23), 185(13), 175(27), 173(13), 163(11), 161(17), 159(15), 157(10), 148(30), 147(40), 145(15), 135(18), 133(17), 132(13), 131(100), 123(12), 121(13), 120(12), 119(35), 105(38), 103(30). R.M.N. ¹³C (20 MHz, CD₃OD, TMS, δ): Tabela 1. Derivado acetilado (4), p.f. 208-210°C [obtido por reação de 3 (70 mg) com piridina (2 ml) e anidrido acético (2 ml)]. I.V. ($\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$) 3000-2500, 1750, 1716,

1700, 1645, 1230, 1040. R.M.N. ¹H (60 MHz, CDCl₃, TMS, δ): 7,25 (d, J = 16 Hz, H-7'), 7,04-7,32 (m, 5H-2', 3', 4', 5', 6'), 6,22 (d, J = 16 Hz, H-8'), 5,28 (m, H-12), 5,20-4,20 (m, 5H-1'', 2'', 3'', 4'', 21), 4,10 (sl, 2H-6''), 3,70-3,30 (m, 2H-3,5'), 1,98 (s, 4Ac), 1,00 (s, CH₃), 0,90 (sl, 5 CH₃), 0,70 (s, CH₃). R.M.N. ¹³C (20 MHz, CDCl₃, TMS, δ): Tabela 1.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho recebeu apoio do CNPq através de concessão de bolsa de pesquisa e de auxílios concedidos pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP). Os autores agradecem também ao Professor Antonio J.R. da Silva, NPPN, Universidade Federal do Rio de Janeiro, pelas facilidades oferecidas para registro do espectro de massa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Braga, R. (1960) "Plantas do Nordeste, especialmente do Ceará", 2ª ed., p. 458. Imprensa Oficial, Fortaleza, Ceará, Brasil.
- 2 Correia, M.P. (1969) "Dicionário de Plantas Úteis do Brasil", p. 244. IBDF, Rio de Janeiro, Brasil.
- 3 Ferreira, M.B. (1971) "As plantas tóxicas do Distrito Federal" - *Cerrado* 14, 26.
- 4 Delgado, M.C.C., Silva, M.S. da e Braz Filho, R. (1984) *Phytochemistry* 23, 2289.
- 5 Budzikiewicz, H., Wilson, J.M. e Djerassi, C. (1963) *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3688.
- 6 Ogunkoya, L. (1981) *Phytochemistry* 20, 121.
- 7 Yang, T.R., Kasai, R. Zhou, J. e Tanaka, O. (1983) *Phytochemistry* 22, 1473.
- 8 Laffite, C., Phuoc Du, A.M.N., Winternitz, F., Wylde, R. e Pratiel-Sosa, F. (1978) *Carbohydrate Research* 67, 105.
- 9 Doddrell, D.M., Khong, P.W. e Lewis, K.G. (1974) *Tetrahedron Letters*, 2381.
- 10 Ternai, B. e Markham, K.R. (1976) *Tetrahedron* 32, 565.
- 11 Asakawa, J., Kasai, R., Yamasaki, K. e Tanaka, O. (1977) *Tetrahedron* 33, 1935.
- 12 Harada, K. -I., Ito, S. e Suzuki, M. (1982) *Chem. Pharm. Bull.* 30, 4288 (1982).
- 13 Barros, C. (1984), Dissertação de Mestrado, NPPN, Laboratório de Tecnologia Farmacêutica, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba.