

POLIACETILENOS C-8 DE SIPHOCAMPYLUS SULFUREUS
(CAMPANULACEAE-LOBELIOIDEAE)

Aderbal F. Magalhães, Durval M. Vieira e
Eva G. Magalhães

Instituto de Química - UNICAMP, Cx. Postal 6154,
CEP 13081, Campinas, S. Paulo, Brasil.

Recebido em 15/08/89

Abstract: C-8 POLYACETYLENES FROM SIPHOCAMPYLUS SULFUREUS (CAMPANULACEAE-LOBELIOIDEAE). The acidic fraction of ethereal extract from Siphocampylus sulfureus Wimm. (Campanulaceae-Lobelioideae) roots, contains 3 C-8 ene-diyne acetylenes. The rare occurrence of C-8 acetylenes in plants, raises the hypothesis of these substances be fungi metabolites.

Em comunicação recente⁽¹⁾, registramos a ocorrência de 4 poliacetilenos C-14, nas raízes de Siphocampylus sulfureus Wimm. (Campanulaceae-Lobelioideae). Durante o isolamento daqueles constituintes, por processos cromatográficos, observamos a co-ocorrência de outros poliacetilenos muito polares, retidos nos pontos de aplicações das cromatoplaças.

Retomamos o extrato etéreo, a partir de nova coleta de material, e obtivemos sua fração ácida, por extração com solvente reativo (solução saturada de NaHCO₃). Parte desta fração ácida foi submetida à cromatografia preparativa em camada delgada de sílica gel (eluída em Et₂O-MeOH 5%), donde isolamos o ácido octa-6E-eno-2,4-diinóico (1). Esta substância, embora esteja sendo pela primeira vez isolada da natureza, foi originalmente sintetizada por Jones⁽²⁾ e nossos dados espectrais, na região do ultravioleta (UV) ($\lambda_{\max}^{\text{Et}_2\text{O}}$ 236; 245; 256,7; 269; 285 e 302,5 nm) apresentaram algumas discrepâncias com os da literatura.

O espectro de RMN de ¹H, à 100 MHz (tabela 1), mostra claramente os protons olefínicos em trans, vizinho ao CH₃ terminal, representados pelos duplos quartetos em δ 5,60 e 6,60 (J 16,0; 1,85 e 6,7 Hz) e

pelo duplo dubleto em δ 1,85, respectivamente. Além disto, o espectro de massa mostra, apesar da baixa intensidade relativa (0,6%), o pico molecular [M]⁺ m/z 134. Não foi possível obtermos o espectro no infravermelho (IV), devido à instabilidade da substância, e quantidades reduzidas.

Vale salientar que Bohlmann sintetizou o isômero Z⁽³⁾, mas apresentou poucos dados espectroscópicos.

A outra parte do extrato etéreo, foi esterificada com diazometano, à baixa temperatura (0°C) e submetida à análise cromatográfica (Chromatotron)⁽⁴⁾, donde logramos isolar o octa-2Z-eno-4,6-diinoato de metila (2) e seu diastereoisômero 2E (3), além do ester metílico de 1. Ambos (2 e 3), como era de se esperar, apresentam espectro no UV praticamente superponíveis.

O espectro de RMN de ¹H de 2 (80 MHz; CCl₄) é extremamente simples e está representado por 3 singletos em δ 6,02; 3,69 e 2,02, respectivamente correspondentes aos 2 protons olefínicos em cis⁽⁵⁾, aos 3 protons da metoxila do ester e ao CH₃ terminal ligado ao grupo diacetilenico⁽⁶⁾.

Por sua vez, o isômero E (3) apresenta espectro de RMN de ¹H, mais complexo (tabela 1).

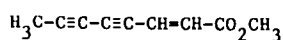
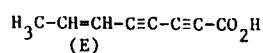
Os espectros de massa de 2 e 3 são extremamente semelhantes, apresentando o pico molecular [M]⁺ m/z 148, com abundâncias relativas em torno de 15%, além dos fragmentos m/z 133 [M-15], 117 [M-31], correspondentes às perdas dos grupos CH₃ e OCH₃ respectivamente, e m/z 89 possivelmente devido aos resíduos alifáticos das moléculas.

Como para o composto 1, não pudemos obter os espectros IV destes dois ésteres. Aparentemente 2 ou 3 é um produto natural também inédito. Metawally e Dawidar⁽⁷⁾ afirmam ter isolado um dos estereoisômeros, sem afirmar ao certo qual, a partir do extrato da parte aérea de uma Conyza (Compositae).

As concentrações dos 3 constituintes no extrato bruto (raízes coletadas em outubro de 1986; 900 g) foram grosseiramente avaliadas com base nos espec-

tros no UV, sendo de 1,5 mg de 1 e 2 mg de 2 e 3 (cada).

Constatamos a ocorrência de acetilenos C-8 em apenas 3 gêneros vegetais⁽⁸⁾ pertencentes à família Compositae. Em nenhum caso, porém, se tratam de ácidos carboxílicos que são comumente metabólitos de fungos⁽⁹⁾. Por isso, estamos inclinados a admitir que os produtos por nós obtidos e aqui descritos, sejam metabólitos de fungos que ocorrem em simbiose (micorrizo) com as raízes de *S. sulfureus*. O composto 1 poderia ser um produto de clivagem oxidativa do triol 4, isolado de todas as espécies Lobelioideae estudadas até o presente⁽¹⁾; assim como 3 poderia ser produto de isomerização de 2 (ou vice-versa)⁽²⁾.



2: isômero Z

3: isômero E

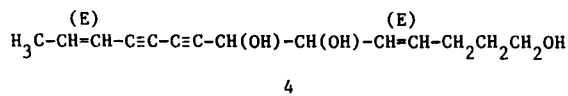


Tabela 1. Dados de RMN de ¹H dos compostos

1 (100 MHz; CDCl₃) e 3 (80 MHz; CCl₄).

Proton	<u>1</u>	<u>3</u>
H-2	-	5,57 d
H-3	-	6,67 d
H-6	5,60 dq	-
H-7	6,60 dq	-
CH ₃	1,85 dd	2,00 s
OCH ₃	-	3,67 s
OH	10,17 s	-

J(Hz): 6-7 = 16,0; 6-8 = 1,85; 7-8 = 6,7;
2-3 = 16,0.

Agradecimentos: Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa outorgada à DMV, e CNPq e FINEP pelos auxílios financeiros concedidos.

Bibliografia

- Magalhães, A.F.; Vieira, D.M.; Magalhães, E.G.; Shepherd, G.J.; *Phytochemistry* (1988) 27 [12] 3827.
- Jones, J.B.; *J. Chem. Soc.* (1963) 5759.
- Bohlmann, F.; Sucrow, W.; Queck, I.; *Chem. Ber.* (1964) 97 [9] 2586.
- Hostettmann, K.; Hostettmann-Kaldas, M.; Sticher, O.; *J. Chromatog.* (1980) 202, 154.
- Bohlmann, F.; Burkhardt, T.; Zdero, C.; "Naturally Occurring Acetylenes" (1973) p. 300, Academic Press, Londres.
- Magalhães, A.F.; Magalhães, E.G.; Nunes Junior, V.; Leitão Filho, H.F.; *Phytochemistry* (1989) - no prelo.
- Metawally, M.A.; Dawidar, A.; *Pharmazie* (1987) 42, 355.
- Jente, R.; Bohlmann, F.; Schöneweiss, S.; *Phytochemistry* (1979) 18, 829; ref. 5 pags. 345 e 347.
- Ref. 5, pag. 318.