

TRITERPENOS PENTACÍCLICOS E QUINONAMETÍDEOS DE *AUSTROPLENCKIA POPULNEA*

José Rego de Sousa; Grácia D. de Fátima Silva

Departamento de Química, ICEX-UFMG, 31270 - Belo Horizonte - MG

José L. Pedersoli

Departamento de Botânica, ICB-UFMG, 31270 - Belo Horizonte - MG.

The triterpenes 3-oxofriedelan-20 α -carboxylic acid, 3-hydroxy-2-oxofriedelan-3-ene-20 α -carboxylic acid, 3 β ,22 α -dihydroxyolean-12-ene-20 α -carboxylic acid (**3**) and maytenfolic acid lactone (**4**), have been isolated from the root wood for *Austroplenckia populnea* (Celastraceae). Their structures were determined by spectral analysis. Biogenetic considerations were discussed.

INTRODUÇÃO

A família Celastraceae compreende cerca de 850 espécies distribuídas entre 55 a 60 gêneros que ocorrem predominantemente nas regiões tropical e subtropical dos dois hemisférios¹.

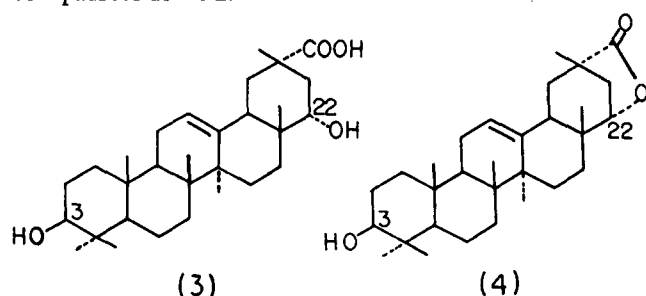
As primeiras pesquisas químicas com plantas desta família tiveram início no fim do século passado, com o isolamento de um glicosídeo cardiotônico da raiz de *Evonimus atropurpurea*. Recentemente têm-se atribuído aos extratos de certas espécies propriedades antibacterianas e antitumorais e os princípios ativos têm sido identificados².

Austroplenckia populnea (Reiss) Lundell (sin. *Plenckia populnea*) é conhecida por seu uso em marcenaria e na medicina popular, cujo decocto dos ramos é usado como antidiarreico³.

Em artigos anteriores comunicamos o isolamento de um novo triterpeno da casca da raiz⁴ de *A. populnea*, o ácido 3-hidroxi-2-oxofriedelan-3-en-20 α -carboxílico (**1**) além dos compostos conhecidos, ácido 3-oxofriedelan-20 α -carboxílico (ácido populnônico) (**2**) e os triterpenos quinonametídeos dispermoquinona, pristimerina e 20 α -hidroxitingenona; dois triterpenos inéditos da casca do tronco⁵, ácido 3-oxoolean-12-en-20 α -carboxílico (ácido catonônico) e ácido 3 β -hidroxi-2-oxofriedelan-20 α -carboxílico, além dos compostos **1**, **2**, ácido epicatônico, β -amirina, β -sitostenona, sitosterol- β -D-glicosídeo, dispermoquinona e os ésteres metílicos de **1** e de **2**, conhecidos antes⁴ somente como produtos de metilação com diazometano dos respectivos ácidos.

Esta comunicação trata da constituição química do cerne da raiz da mesma planta. Em adição aos compostos **1** e **2** foram isolados o ácido 3 β ,22 α -dihidroxiolean-12-en-20 α -carboxílico (ácido maitenfólico) (**3**) e uma γ -lactona (**4**).

Os compostos isolados foram caracterizados através de análises espectrais e pontos de fusão, além de comparação com padrões de **1** e **2**.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

O composto **3** analisado para $C_{30}H_{48}O_4$ ($[M]^+$, m/z 472), mostrou teste de Lieberman-Burchard positivo para triterpenos pentacíclicos. A presença de grupo carboxila e de duas hidroxilas foi mostrada pelo espectro no IV (3500, 3200, 2650 e 1720 cm^{-1}). A análise da fragmentação da substância no EM mostrou claramente tratar-se de um membro da série olean-12-eno⁶ pela ocorrência de um pico diagnosticamente importante (m/z 264) associado com uma fragmentação retro Diels-Alder, com o fragmento contendo a carboxila e um grupo hidroxila no anel E. O ponto de fusão e os dados espectrais no IV e EM são condizentes com aqueles registrados na literatura^{7,8} para o ácido maitenfólico, um triterpeno isolado de *Maytenus diversifolia* (Celastraceae).

O composto **4** apresentou teste de Lieberman-Burchard positivo para triterpenos pentacíclicos. A natureza lactônica da substância e a possibilidade de tratar-se de um triterpeno oleanânico foram sugeridos pelo espectro no IV (cm^{-1} 1750 forte e 1655 fraco), que mostra também a presença de grupo hidroxila (3500 cm^{-1}).

A análise do espectro no IV e a presença do ácido maitenfólico (**3**) na planta, sugeriram para o composto **4** a estrutura da lactona correspondente a esse ácido, hipótese confirmada pelo espectro de RMN¹H do derivado acetilado: $CDCl_3$, ppm 5,25(t, H₁₂), 4,50 (m, H₃) e 4,17 (dd, H₂₂). O ponto de fusão do composto **4** e do derivado acetilado, bem como os dados espectrais são condizentes com aqueles citados na literatura^{7,8} para a γ -lactona do ácido maitenfólico, obtida por tratamento deste ácido com $H_2SO_4(3N)$ -EtOH (1.1) sob refluxo.

Hson-Mou Chang⁹ cita o isolamento de Abruslactona A de *Abrus precatorius* (Leguminosae), que é a γ -lactona do ácido maitenfólico. Entretanto, a substância foi isolada do extrato metanólico da raiz da planta, submetido previamente a tratamento com H_2SO_4 diluído-MeOH. Nestas condições e considerando ainda que o ácido maitenfólico não foi isolado, deduz-se que a Abruslactona A seja um artefato proveniente deste ácido.

Considerando que os extratos de *A. populnea* não sofreram nenhum tratamento químico e que foram submetidos a fracionamento pelos processos cromatográficos usuais, acredita-se que a γ -lactona isolada é inédita como produto natural.

O isolamento de novos triterpenos de *A. populnea*, potenciais precursores de quinonametídeos, constitui um avanço significativo para o conhecimento da rota biossintética dos tri-

terpenos quinonametídeos, objeto de especulação em publicação anterior⁴. Assim, a co-ocorrência dos triterpenos ácido populnônico, ácido 3 β -hidroxi-2-oxofriedelan-20 α -carboxílico, ácido 3-hidroxi-2-oxofriedelan-3-en-20 α -carboxílico e quinonametídeos, mostra claramente que esta seqüência deve constituir a rota biogênica dos triterpenos friedelânicos e *A. populnea*. Na série dos oleananos isolados pode-se observar também que a γ -lactona teria como precursor o ácido maitenfolico e este, por sua vez, o ácido epicatônico antecedido pela β -amirina.

O ácido 3-hidroxi-2-oxofriedelan-3-en-20 α -carboxílico foi submetido a ensaios antibacterianos, antifúngicos, antitripanosoma e de citotoxicidade. Foi ativo contra *E. coli*, *S. typhimurium*, *S. aureus* e *T. (Schizotrypanum) cruzi* e não apresentou atividade citotóxica em células BHK (Baby Hanster Kidney).

PARTE EXPERIMENTAL

Os espectros no IV foram obtidos em aparelho Shimadzu mod. IR-408 em comprimidos de KBr e os espectros de RMN¹H em aparelho Bruker 80 MHz em CDCl₃-TMS. Os pontos de fusão foram determinados em aparelho Leitz sem correções.

O material botânico foi coletado no município de Nova Lima, MG, em agosto/85. O cerne da raiz (300 g.) foi triturado e submetido a extração com CHCl₃ e a torta resultante foi extraída com MeOH, ambas à temperatura ambiente. O extrato clorofórmico (15 g.) foi fracionado em coluna de sílica gel, fornecendo: 2. (eluição com CHCl₃), 49 mg., crist. brancos, p.f. 263-4° (CHCl₃-MeOH), lit.⁴ 263-5°; 4 (eluição com

CHCl₃-AcOEt 19:1), 7 mg., crist. brancos, p.f. 315-8° (CHCl₃-AcOEt), lit.^{8,10} 317-8°; 1 (eluição com CHCl₃-AcOEt 9:1), 16 mg., crist. brancos, p.f. 315-7° (CHCl₃-MeOH), lit.⁴ 318-20°. 3 (eluição com CHCl₃-AcOEt 8:2), 5 mg., crist. brancos, p.f. 280-2° (C₆H₁₄·CHCl₃), lit.^{8,10} 281-2°. O extrato metanólico (16 g) forneceu 1 (54 mg.), 2 (55 mg) e 4 (16 mg).

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, CAPES, FINEP e PRPq da UFMG pelo suporte financeiro e pelas bolsas concedidas.

REFERÊNCIAS

1. Dantanarayana, A.P.; Kumar, N.S.; Muthukuda, P.M.; Balasubramanian, S.; *Phytochemistry* (1983), **22**, 473.
2. Marini-Bettolo, G.B.; *Il Farmaco-Ed. Sc.* (1973), **29**, 551.
3. Correa, M.P.; *Dicionário das plantas úteis do Brasil* (1969), V. 152.
4. Sousa, J.R.; Jannotti, N.K.; Silva, G.D.F.; Pinheiro, J.A.; *Gazz. Chim. Ital.* (1988), **118**, 821.
5. Sousa, J.R.; Silva, G.D.F.; Pedersoli, J.L.; Alves, R.J.; *Phytochemistry* (1990), **29**, 3259.
6. Doddrell, D.M.; Khong, P.W.; Lewis, K.G.; *Tetrahedron. Lett.* (1974), 2381.
7. Nizaki, H.; Suzuki, H.; Hirayama, T.; Kasai, R.; Wu, Rong-Yang; Lee, Kuo-Hsiung; *Phytochemistry* (1986), **25**, 479.
8. Nozaki, H.; Suzuki, H.; Lee, Kuo-Hsiung; McPhail, A.T.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1982), 1048.
9. Chang, Hson-Mou; Chiang, Teh-Chang; Mak, T.C.W.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1982), 1197.
10. King, F.E.; Morgan, J.W.W.; *J. Chem. Soc.* (1960), 4738.