

NOVOS CONSTITUINTES QUÍMICOS DAS CASCAS DO CAULE DE *Tabebuia heptaphylla*

Fernanda Rodrigues Garcez*, Walmir Silva Garcez, Talal Suleiman Mahmoud e Patrícia de Oliveira Figueiredo

Departamento de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, CP 649, 79070-900 Campo Grande – MS, Brasil

Ubirazilda Maria Resende

Departamento de Biologia, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 79070-900 Campo Grande – MS, Brasil

Recebido em 20/10/06; aceito em 10/4/07; publicado na web em 25/9/07

NEW CONSTITUENTS FROM THE TRUNK BARK OF *Tabebuia heptaphylla*. A new triterpene, 3 β ,6 β ,21 β -trihydroxyolean-12-ene and a new iridoid, 8 α -methyl-8 β -hydroxy-6 β -(3',4'-dimethoxy)benzoyloxy-1 α ,3 α -dimethoxy-octahydro-cyclopenta[c]pyran were isolated from the trunk bark of a specimen of *Tabebuia heptaphylla* (Bignoniaceae) collected in the "Pantanal" of Mato Grosso do Sul, Brazil. Twelve known compounds were also obtained in this work, comprising four iridoids, 6-*O-p*-hydroxybenzoylajugol, 6-*O-p*-methoxybenzoylajugol, 6-*O-3'',4''*-dimethoxybenzoylajugol, 8 α -methyl-8 β -hydroxy-6 β -(4'-hydroxy)benzoyloxy-1 α ,3 α -dimethoxy-octahydro-cyclopenta[c]pyran, a cyclopentene dialdehyde, 2-formyl-5-(3',4'-dimethoxybenzoyloxy)-3-methyl-2-cyclopentene-1-acetaldehyde, a phenylethanoid glycoside, verbascoside and three benzoic acid derivatives, *p*-hydroxybenzoic, *p*-methoxybenzoic and 3,4-dimethoxybenzoic acids, in addition to squalene, sitostenone and sitosterol. The antioxidant properties of the isolated compounds were also evaluated in this work.

Keywords: *Tabebuia heptaphylla*; triterpenes; iridoids.

INTRODUÇÃO

Bignoniaceae, família que engloba aproximadamente 120 gêneros e 800 espécies, possui representantes nas regiões tropicais e subtropicais de todo o mundo, especialmente na América do Sul e África¹. As espécies desta família pertencentes ao gênero *Tabebuia*, encontradas nas Américas do Sul e Central, são conhecidas popularmente como "ipês" e apresentam uma grande diversidade de constituintes químicos, notadamente naftoquinonas e seus derivados, além de iridóides e antraquinonas²⁻⁴.

Tabebuia heptaphylla (Vell.) Toledo tem porte arbóreo, atingindo de 10 a 20 m de altura, sendo a sua ocorrência registrada em toda a região Sudeste e também no sul da Bahia e em Mato Grosso do Sul⁵. É conhecida por ipê-roxo, ipê-roxo-de-sete-folhas, piúva (no Pantanal), dentre outras denominações populares. Possui madeira resistente e durável, própria para obras externas, sendo também utilizada para fins paisagísticos em função de suas flores de coloração roxa⁵. A literatura registra a ocorrência de apenas dois trabalhos realizados com espécimens identificados como sendo *T. heptaphylla*: das folhas de um exemplar coletado no Rio Grande do Sul foi isolado um iridóide e do caule de um espécimen adquirido no Paraguai foram obtidos naftoquinonas, lignanas, prenil-naftalenos e outros compostos aromáticos^{3,6}. O presente trabalho faz parte de um programa de levantamento e investigação da composição química de espécies que ocorrem no Cerrado e no Pantanal Sul-matogrossenses, tendo sido efetuado o estudo químico das cascas do caule de um exemplar de *T. heptaphylla* coletado no Pantanal. Neste descreve-se o isolamento de catorze substâncias, compreendendo dois triterpenos (**1** e **2**), cinco iridóides (**3-7**), um dialdeído ciclopentênico (**8**), um glicosídeo feniletanóide (**9**) e três derivados do ácido benzóico (**10-12**), além de sitostenona (**13**) e sitosterol (**14**). O triterpeno **1** e o iridóide **7** são inéditos, o glicosídeo fenil etanóide **9** está sendo relatado pela primeira vez no gênero *Tabebuia* e as demais substâncias,

com exceção de **14**, pela primeira vez na espécie.

A atividade antioxidante dos compostos isolados foi também avaliada neste trabalho.

PARTE EXPERIMENTAL

Instrumentação e procedimentos gerais

Para cromatografia em camada delgada analítica (CCD), utilizou-se sílica gel 60 G (5-40 μ m), em camadas de 0,25 mm de espessura, empregando-se como revelador solução de sulfato de cério IV em ácido sulfúrico concentrado. As separações cromatográficas em coluna foram realizadas utilizando-se gel de sílica 60 70-230 e 230-400 mesh, Sephadex LH-20 e XAD-2 (300-1200 μ m). As separações por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em condições semi-preparativas foram realizadas em coluna de sílica RP-18 Shim-Pack PREP-ODS(H) (25 x 250 mm, 5 μ m), utilizando-se bomba ternária Shimadzu LC-6AD, com detector UV/VIS Shimadzu SPDV-6AV e monitorando-se a 254 nm. Os espectros de RMN ¹H e ¹³C (uni- e bidimensionais) foram obtidos em espectrômetro Bruker DPX-300 (300/75 MHz), utilizando-se CDCl₃, CD₃OD ou piridina-*d*₅ como solventes e TMS como padrão interno. Os espectros IV foram registrados em espectrômetro Bomem-Hartmann & Braun FT, tendo sido as amostras preparadas sob a forma de pastilhas de KBr. As medidas de rotação óptica foram determinadas em polarímetro Perkin-Elmer 341.

Material vegetal

As cascas do caule de *Tabebuia heptaphylla* (Vell.) Toledo foram coletadas na Base de Estudos do Pantanal da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, localizada na região do Passo do Lontra, MS, em fevereiro de 2003. A identificação foi realizada por MSc. U. M. Resende (DBI/UFMS) e Dra. R. Farias-Singer (Instituto de Biologia/UNICAMP) e as exsiccatas encontram-se depositadas no Herbário CG/MS da UFMS, sob o número 118999.

*e-mail: frgarcez@nin.ufms.br

Extração e isolamento dos constituintes

As cascas do caule secas e moídas de *T. heptaphylla* (1,4 kg) foram extraídas à temperatura ambiente com etanol. O extrato etanólico foi concentrado sob pressão reduzida até consistência xaroposa e em seguida, particionado entre hexano-CH₃CN-CHCl₃-H₂O 20:34:10:10, sendo obtidas 3 fases: hexânica (superior), CH₃CN-CHCl₃ (intermediária) e aquosa (inferior).

A fase hexânica (3,5 g) foi submetida a uma coluna de gel de sílica 70-230 mesh, eluída com hexano e AcOEt em gradiente de polaridade crescente. Deste processo resultaram, após análise por CCD, 24 frações (H 1→24). A fração H1 forneceu **2** (164,8 mg), a fração H10 (112,0 mg) continha predominantemente **13** e as frações H11 (27,9 mg) e H22 (38,8 mg) originaram, respectivamente, após cromatografia em coluna de Sephadex LH-20 eluída com CHCl₃-MeOH 3:2, **14** (5,0 mg) e **12** (4,0 mg).

A fase CH₃CN-CHCl₃ (15,1 g) foi fracionada em coluna de gel de sílica 70-230 mesh, eluída com misturas de hexano-AcOEt e AcOEt-MeOH em ordem crescente de polaridade, fornecendo, após análise por CCD, 21 frações (C 1→21). Das frações C6 (483,0 mg) e C11 (406,2 mg) foram obtidos, respectivamente, após cromatografia em coluna de Sephadex LH-20 eluída com CHCl₃-MeOH 3:2, **13** (86,4 mg) e **11** (17,0 mg). A fração C12 (716,3 mg) originou **1** (9,9 mg), após cromatografia em coluna de Sephadex LH-20 (CHCl₃-MeOH 3:2), seguida de cromatografia em coluna de gel de sílica 230-400 mesh, eluída com gradiente de CHCl₃ e acetona. A fração C13 (3,3 g) foi recromatografada sucessivamente em coluna de Sephadex LH-20 eluída com CHCl₃-MeOH 3:2, originando **10** (43,5 mg) e **12** (42,0 mg). Da fração C18 (804,6 mg) obteve-se **5** (151,8 mg), após cromatografia em coluna de Sephadex LH-20 eluída com CHCl₃-MeOH 3:2.

A fase aquosa foi concentrada sob pressão reduzida e o resíduo obtido (170,2 g) foi extraído sucessivamente com AcOEt e *n*-BuOH, originando os extratos AcOEt e *n*-butanólico, respectivamente. O extrato AcOEt (145,9 g) foi cromatografado em uma coluna de XAD-2, eluída com H₂O→MeOH→hexano→acetona, fornecendo, após análise por CCD, 12 frações (A 1→12). A fração A4 (1,7 g) foi submetida à cromatografia em coluna de Sephadex LH-20 eluída com MeOH, fornecendo **7** (3,4 mg), após CLAE semi-preparativa (MeOH-H₂O 65:35) e **8** (9,7 mg), após cromatografia em coluna de gel de sílica 230-400 mesh, eluída com CHCl₃-MeOH 5%. A fração A5 (231,9 mg) foi cromatografada em coluna de Sephadex LH-20 (MeOH), seguida de cromatografia em coluna de gel de sílica 230-400 mesh (CHCl₃-MeOH 2%), resultando no isolamento de **5** (13,0 mg) e de **6** (7,7 mg), este após CLAE semi-preparativa (MeOH-H₂O 70:30). O extrato *n*-butanólico (1,73 g) foi cromatografado em coluna de gel de sílica 70-230 mesh, utilizando-se como eluente hexano, seguido de AcOEt e depois, MeOH, originando 5 frações (B1→5). Da fração B2 (383,7 mg) foi obtido **3** (9,9 mg), após cromatografia em coluna de Sephadex LH-20 (MeOH), seguida de cromatografia em coluna de gel de sílica 230-400 mesh (CHCl₃-MeOH 8%), enquanto que a fração B4 (392,1 mg) forneceu **4** (14,1 mg) e **9** (9,9 mg), após sucessivos fracionamentos em coluna de Sephadex LH-20 (MeOH).

3β,6β,21β-triidroxiolean-12-eno (**1**)

Sólido amorfo. [α]_D²³: +17,4° (CHCl₃; c 0,0019), IV (KBr) ν_{max} cm⁻¹: 3424, 2927, 1472, 1190, 758. RMN ¹H e ¹³C: Tabela 1.

Ensaio de atividade antioxidante

O teste foi realizado segundo metodologia descrita na literatura, empregando-se uma solução 0,47 x 10⁻³M de α-tocoferol como referência⁷. As amostras foram aplicadas em concentrações mola-

res semelhantes em placas cromatográficas de sílica gel G e estas foram borrifadas com uma solução 0,02% de β-caroteno em CH₂Cl₂, seguidas por exposição à luz natural até descoloração do fundo.

Tabela 1. Dados de RMN ¹H (300 MHz) e ¹³C (75 MHz) de **1** (piridina-d₃)

C/H	δ _H	δ _C	HMBC ² J _{CH}	³ J _{CH}
1	1,60 ^{a, b}	41,3		H-25
2	1,85 m, H-2 2,10 m (H-2 _{ax}) 2,10 m (H-2 _{eq})	28,2		
3	3,46 dd (11,8; 4,2)	78,5	H-2	H-23, H-24
4	-	40,4	H-23, H-24	
5	0,95 ^{a, c}	56,3		H-23, H-24, H-25
6	4,86 sl	67,4		
7	1,70-1,80 m	41,0		H-26
8	-	39,4	H-7a, H-7b, H-26	H-27
9	1,70-1,80 m	48,5		H-25, H-26
10	-	36,9	H-9, H-25	H-2
11	2,05-2,10 m	23,9	H-9	
12	5,37 tl (3,6)	123,1		
13	-	143,6		
14	-	42,4	H-27	H-26
15	1,00 m	26,4		H-27
16	1,25-1,35 m	29,9		
17	-	35,0	H-22, H-28	
18	2,10-2,20 m	47,1		H-22, H-28
19	1,35 ^{a, d}	47,6		H-29, H-30
20	-	36,9	H-22, H-29, H-30	
21	3,84 tl (8,0)	72,8	H-22	H-29, H-30
22	1,70-1,80 m	46,5		H-28
23	1,42 s	28,5		H-3, H-24
24	1,73 s	18,0		H-3, H-23
25	1,64 s	17,2		H-9
26	1,54 s	18,3		
27	1,22 s	26,1		
28	0,94 s	28,5		
29	1,22 s	29,9		H-21, H-30
30	1,14 s	17,6		H-21, H-29
OH-6	5,51 dl (3,6)	-		

^avalor aproximado de deslocamento químico obtido a partir dos espectros HMQC e HMBC; ^bencoberto pelo sinal da água; ^cencoberto pelo sinal de 3H-28; ^dencoberto pelo sinal de 3H-25.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através de partições do extrato etanólico das cascas do caule de *Tabebuia heptaphylla*, seguidas de fracionamentos cromatográficos, foram isolados dois triterpenos (**1** e **2**), cinco iridóides (**3**–**7**), um dialdeído ciclopentênico (**8**), um glicosídeo feniletanóide (**9**) e três derivados do ácido benzóico (**10**–**12**), além de dois esteróides (**13** e **14**) (Figura 1).

A substância **1** apresentou-se na forma de um sólido amorfo e seu espectro de RMN ¹H (Tabela 1) mostrou oito singletos na região entre δ 0,94-1,73 atribuíveis a grupos metila, um tripleto largo proporcional a um hidrogênio em δ 5,37 (*J* 3,6 Hz), sugestivo de hidrogênio olefínico, além de sinais referentes a três hidrogênios cada a δ 3,46 (dd, *J* 11,8 e 4,2 Hz), 3,84 (tl, *J* 8,0 Hz) e 4,86 (sl) atribuíveis a hidrogênios carbinólicos. O espectro de RMN ¹³C (Tabela 1) mostrou a presença de vinte e oito sinais (sendo dois deles correspondentes a dois carbo-

nos cada) os quais, com o auxílio das informações fornecidas pelo espectro DEPT 135°, foram atribuídos a sete carbonos quaternários (sendo um deles olefínico), sete metínicos (sendo três oxigenados e um olefínico), oito metilênicos e oito metílicos. Estas informações indicaram que **1** se tratava de um triterpeno pentacíclico, sendo que os valores de deslocamento químico observados para os carbonos da ligação dupla trissubstituída (δ 123,1 e 143,6) definiram o esqueleto do tipo olean-12-eno⁸. Os sinais a δ 3,46; 4,86 e 3,84 apresentaram correlações no espectro HMQC com os sinais de carbonos metínicos carbinólicos a δ 78,5, 67,4 e 72,8, respectivamente. Estes dados, aliados a uma banda de absorção a 3424 cm⁻¹ no espectro IV, sugeriram a fórmula molecular C₃₀H₅₀O₃ para **1**. Na comparação dos dados de RMN ¹H e de ¹³C de **1** com os de triterpenos relacionados contendo os mesmos tipos de substituintes, verificou-se que **1** possui o mesmo padrão de substituição nos anéis A e B que o sumaresinolato de metila e o anel E idêntico ao do kuzasapogenol C, indicando a localização dos grupos hidroxila em C-3, C-6 e C-21⁹. A orientação equatorial do grupo hidroxila em C-3 foi indicada pela multiplicidade do sinal relativo ao hidrogênio carbinólico H-3 (δ 3,46, dd, *J* 11,8 e 4,2 Hz), enquanto que o singlete largo a δ 4,86 relativo a H-6 revelou sua orientação equatorial e, conseqüentemente, a localização axial do grupo hidroxila em C-6. Da mesma forma, o tripleto largo a δ 3,84 (1H, *J* 8,0 Hz) indicou a localização do terceiro grupo hidroxila em C-21, apresentando orientação equatorial, o que pôde ser confirmado pela desproteção de C-20 e de C-22, assim como a proteção das metilas C-29 e C-30 (mais acentuada sobre C-30), quando os valores de deslocamento químico destes carbonos em **1** foram comparados com os de triterpenos sem substituintes no anel E,

como por exemplo, β -amirina. As correlações à longa distância observadas no espectro HMBC para os hidrogênios carbinólicos e outros hidrogênios presentes em **1** (Tabela 1) corroboraram tais informações. Dessa forma, foi proposta para **1** a estrutura correspondente a $3\beta,6\beta,21\beta$ -triidroiolean-12-eno, até então não relatada na literatura. Deve-se ressaltar também que, embora várias espécies de *Tabebuia* tenham sido quimicamente investigadas, raros são os registros de ocorrência de triterpenos nestas espécies, como por exemplo, em *T. rosea*, *T. pentaphylla* e *T. aurea*^{10,11}.

Os dados espectrais de RMN ¹H e ¹³C das substâncias **3** a **5** apresentaram uma boa correlação com os dos iridóides 6-*O-p*-hidroxibenzoilajugol, 6-*O-p*-metoxibenzoilajugol e 6-*O-3'*, 4''-dimetoxibenzoilajugol, respectivamente, já obtidos de *Tabebuia avellanadae*¹². Da mesma forma, as substâncias **10** a **12** foram identificadas como derivados do ácido benzóico, respectivamente, ácidos *p*-hidroxibenzoico, *p*-metoxibenzoico e 3,4-dimetoxibenzoico, anteriormente relatados em *T. impetiginosa* e/ou *T. avellanadae*^{4,13,14}.

Os espectros de RMN ¹H e de ¹³C de **6** (Tabela 2) mostraram-se semelhantes aos do iridóide **3**, particularmente com relação ao anel de cinco membros e ao grupo *para*-hidroxibenzoila, porém não apresentaram os sinais correspondentes ao resíduo de β -D-glucose em C-1 e à ligação dupla entre C-3 e C-4. Foi observada, no entanto, no espectro de RMN ¹H de **6** a presença de dois grupos metoxila alifáticos (δ 3,44 e 3,47), um dubleto a δ 4,69 (1H, *J* 5,6 Hz), um duplo dubleto a δ 4,77 (1H, *J* 6,2 e 3,9 Hz), enquanto no espectro de RMN ¹³C, em associação com os dados fornecidos pelo espectro DEPT 135°, foram observados sinais de dois carbonos metínicos a δ 97,7 e 97,8 e um metilênico a δ 29,5. Estas informações foram sugestivas da presença de duas funções acetálicas na estrutura de **6**. Uma vez que as principais diferenças nos esqueletos dos iridóides **3** e **6** residiam no padrão de substituição do anel heterocíclico, foi possível propor a localização destas funções nas posições 1 e 3. Assim, o dubleto a δ 4,69 e o duplo dubleto a δ 4,77 foram atribuídos a H-1 e a H-3, respectivamente (δ_C 97,7 e 97,8), e os hidrogênios em C-4 (δ_C 29,5) caracterizados como os multipletos nas regiões de δ 1,46-1,58 e δ 1,94-2,06. Assim, a substância **6** foi caracterizada como sendo 8 α -metil-8 β -hidróxi-6 β -(4'-hidróxi)benzoilóxi-1 $\alpha,3\alpha$ -dimetóxi-octaidro-ciclopenta[c]pirano, cujos dados espectrais, assim como o valor de rotação óptica ($[\alpha]_D^{23}$: -44,0°) foram compatíveis com os citados na literatura para o mesmo iridóide isolado de *Tabebuia avellanadae*¹⁵. No entanto, deve ser revisado o valor de deslocamento químico atribuído a C-8 para o iridóide descrito naquele trabalho (δ 49,0), incoerente para um carbono oxigenado tetrasubstituído. A possibilidade de **6** ser um artefato produzido durante o processo de isolamento não pode ser excluída, embora tenha sido demonstrado que o iridóide obtido de *T. avellanadae* se tratava de um constituinte genuíno daquela planta¹⁵.

Os sinais do espectro de RMN ¹H e ¹³C de **7** mostraram-se bastante semelhantes aos de **6**, com exceção dos sinais relativos ao resíduo benzoila em C-6, os quais foram substituídos pelos do grupo 3,4-dimetoxibenzoila, já evidenciados no iridóide **5** (Tabela 2). Com base nestas informações e nas correlações presentes no espectro ¹H-¹H COSY entre os hidrogênios do anel heterocíclico, chegou-se à conclusão que **7** tratava-se do iridóide 8 α -metil-8 β -hidróxi-6 β -(3',4'-dimetóxi)benzoilóxi-1 $\alpha,3\alpha$ -dimetóxi-octaidro-ciclopenta[c]pirano, ainda não relatado na literatura. Assim como em **6**, a junção *cis* dos anéis A e B bem como as orientações β de H-5 e H-9 e α dos grupos metoxila em C-1 e C-3 foram corroboradas pelas correlações evidenciadas no espectro NOESY de **7** entre H-5/H-9, H-1/H-9, H-3/H-5, H-3/H-4 β e H-1/H-4 β . Da mesma forma que **6**, deve-se considerar a possibilidade do iridóide **7** ser um artefato resultante do hemiacetal correspondente. Iridóides que possuem funções acetálicas concomitantemente em C-1 e C-3, embora já tendo sido relatados em outras espécies de Bignoniaceae,

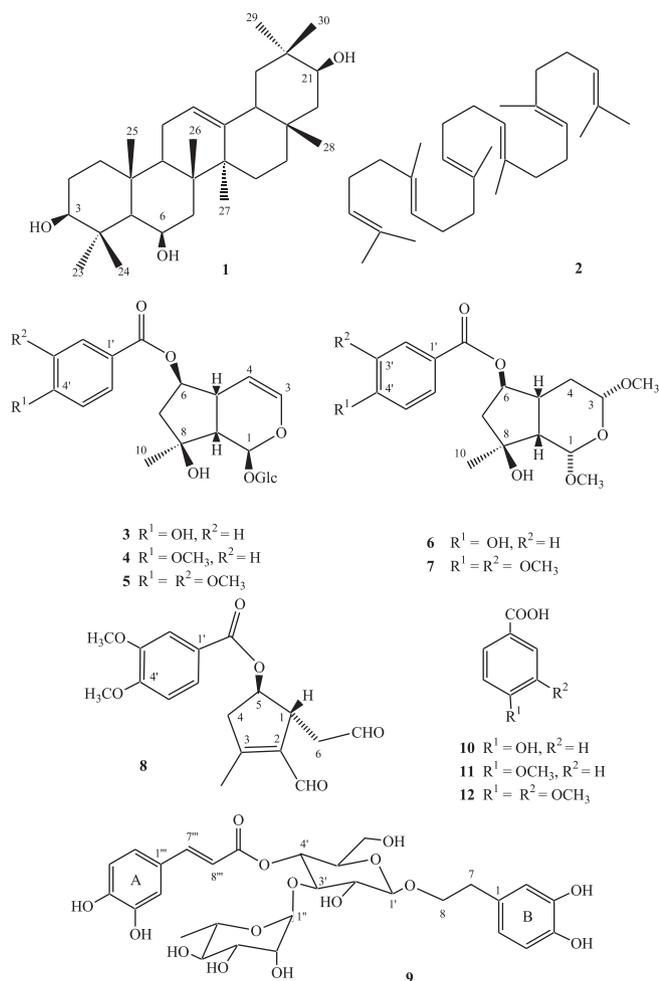


Figura 1.

Tabela 2. Dados de RMN ¹H (300 MHz) e ¹³C (75 MHz) de **6**, **7** e **8** (CDCl₃)

C/H	6		7		8	
	δ _H	δ _C	δ _H	δ _C	δ _H	δ _C
1	4,69 d (5,6)	97,7 ^a	4,69 d (5,7)	97,7 ^a	3,56 m	45,9
2	-	-	-	-	-	137,2
3	4,77 dd (6,2; 3,9)	97,8 ^a	4,78 dd (6,4; 3,9)	97,9 ^a	-	161,0
4	1,46-1,58 m H-4β 1,94-2,06 m H-4α	29,5	1,55 m H-4β 1,98-2,04 m H-4α	29,8	3,24 dd (19,7; 7,0) H-4a 2,68 m H-4b	45,9
5	2,74-2,86 m	40,8	2,75-2,78 m	40,7	5,15 dt (7,0; 1,8)	77,1
6	5,21-5,23 m	79,0	5,21-5,25 m	79,2	2,86 ddd (17,5; 4,2; 1,3) H-6a 2,68 m H-6b	45,0
7	2,33 dd (15,3; 7,0) H-7a 1,94-2,06 m H-7b	46,7	2,34 dd (15,1; 7,0) H-7a 1,98-2,04 m H-7b	46,8	-	-
8	-	79,7	-	79,2	-	-
9	2,25 dd (8,3; 5,6)	52,5	2,25 dd (8,3; 5,7)	52,6	-	-
10	1,41 s	26,2	1,40 s	26,2	-	-
1'	-	122,1	-	122,7	-	122,5
2'	7,83 d (8,6)	131,8	7,49 d (2,0 Hz)	110,2	7,47 sl	111,7
3'	6,78 d (8,6)	115,2	-	150,0	-	148,7
4'	-	160,4	-	153,1	-	153,2
5'	6,78 d (8,6)	115,2	6,85 d (8,5)	112,0	6,86 d (8,5)	110,2
6'	7,83 d (8,6)	131,8	7,63 dd (8,5; 2,0)	123,6	7,60 d (8,5)	123,7
7'	-	166,1	-	166,0	-	166,1
CH ₃ -3	-	-	-	-	2,21 s	14,4
CH ₂ CHO	-	-	-	-	9,78 sl	200,7
CHO	-	-	-	-	9,98 sl	187,5
OCH ₃ -1	3,47 s	55,7	3,47 s	55,7	-	-
OCH ₃ -3	3,44 s	55,6	3,45 s	55,5	-	-
OCH ₃ -3', OCH ₃ -4'	-	-	3,90 s; 3,91 s	56,0	3,91 s	56,0

^a Valores na mesma coluna que podem estar trocados. Dados de RMN ¹³C de **6** relatados por Awale et al.¹⁵ (CD₃OD, 100 MHz): δ_C 26,9 (C-10); 30,7 (C-4); 41,9 (C-5); 47,7 (C-7); 49,0 (C-8); 52,9 (C-9); 53,3 (OCH₃-3); 56,0 (OCH₃-1); 80,3 (C-6); 98,9 (C-1); 99,3 (C-3); 116,1 (C-3', 5'); 122,6 (C-1'); 132,6 (C-2', 6'); 163,5 (C-4'); 168,5 (C-7').

como por exemplo, em *Eccremocarpus scaber*, *Catalpa speciosa* e *Tabebuia aurea*^{11,16}, não são comuns no reino vegetal.

O espectro de RMN ¹H de **8** apresentou dois singletos de hidrogênios aldeídicos a δ 9,78 e 9,98, enquanto que os sinais relativos às carbonilas correspondentes foram observados a δ 200,8 e 187,5, sendo este último indicativo de uma carbonila α, β-insaturada, o que foi corroborado pelos sinais dos carbonos de uma ligação dupla tetrassubstituída a δ 137,2 e 161,0 (Tabela 2). No espectro IV, as bandas relativas às carbonilas aldeídicas foram observadas a 1719 e 1672 cm⁻¹. Destacaram-se ainda nos espectros de RMN ¹H e ¹³C de **8** um singlete a δ 2,21, sugestivo de uma metila vínica (δ_C 14,4), um multipletto a δ 2,68 e um duplo duplo dupletto a δ 2,86 (*J* 17,5; 4,8 e 1,3 Hz), atribuíveis a hidrogênios metilênicos vizinhos à carbonila aldeídica não conjugada, além de sinais referentes a um resíduo 3,4-dimetoxibenzoilóxi, já observado no iridóide **5**. O sinal a δ 77,1 foi atribuído ao carbono metínico ligado a este grupo, cujo hidrogênio foi caracterizado como um duplo tripleto a δ 5,15 (*J* 7,0 e 1,8 Hz). Além destes sinais foram também observados no espectro de RMN ¹H de **8** um multipletto proporcional a um hidrogênio a δ 3,56 e um duplo dupletto a δ 3,25 (*J* 19,7 e 7,0 Hz) e no espectro de RMN ¹³C sinais relativos a dois carbonos metilênicos a δ 45,0 e 45,9 e a um metínico a δ 45,9. Com base nos dados apresentados, foi possível propor a estrutura **8** para esta substância, a qual se mostrou compatível com as correlações presentes no espectro ¹H-¹H COSY. Os dados espectrais de **8** apresentaram uma boa correlação com os relatados na literatura para o raro dialdeído ciclopentênico 2-formil-5-(3', 4'-dimetoxibenzoilóxi)-3-metil-2-ciclopenteno-1-acetaldeído, o qual havia sido isolado anteriormente apenas de *Tabebuia impetiginosa*¹⁴.

A análise dos dados de RMN ¹H e ¹³C de **9** (Tabela 3) revelou a presença de dois anéis aromáticos do tipo 1,3,4-trissubstituído, carac-

terizados pelos conjuntos de sinais a δ 6,77 (d, *J* 8,2 Hz), 6,95 (dd, *J* 8,2 e 1,9 Hz) e 7,05 (d, *J* 1,9 Hz) [Anel A] e δ 6,68 (sl), 6,67 (d, *J* 8,3 Hz) e 6,55 (dd, *J* 8,3 e 1,5 Hz) [Anel B]. Através do experimento HMQC, estes hidrogênios apresentaram correlação com os carbonos representados pelos sinais a δ 116,2, 123,2, 115,2, 117,1, 116,3 e 121,4, respectivamente. Também puderam ser observados dois dubletos a δ 6,27 e 7,59 (*J* 15,9 Hz) atribuíveis a hidrogênios olefínicos α e β, respectivamente, de um grupo carbonílico α,β insaturado (δ_C 168,3), os quais correlacionaram no espectro HMQC com os carbonos a δ 114,7 e 148,0, respectivamente. Estes dados, associados às correlações presentes no espectro HMBC entre os hidrogênios e carbonos do anel aromático A e os do grupo carbonila α,β insaturado foram compatíveis com a presença de um resíduo de cafeoila na estrutura de **9**. No espectro de RMN ¹H, um tripleto largo a δ 2,78 (*J* 7,2 Hz) e um multipletto entre δ 3,68-3,72, correlacionados no espectro HMQC com os sinais de carbonos metilênicos a δ 36,6 e 72,3, respectivamente, aliados às correlações existentes no espectro HMBC entre estes grupos e os sinais relativos ao anel aromático B, foram indicativos da presença de um grupo 3,4-dihidroxifenilético em **9**. A análise dos espectros de RMN ¹H e ¹³C também revelou a existência de dois resíduos de açúcar na estrutura, representados pelo sinal duplo a δ 4,37 (*J* 7,5 Hz) e pelo singlete largo a δ 5,17, os quais apresentaram correlações no espectro HMQC com os sinais a δ 104,2 e 103,0. Esta informação, aliada aos valores de deslocamento químico e multiplicidades dos demais sinais relativos aos hidrogênios e carbonos dos dois açúcares, às correlações observadas a partir dos experimentos HMQC e HMBC e às informações da literatura¹⁷ permitiram identificar os dois resíduos de açúcar como sendo de β-D-glucose e α-L-ramnose. Através das correlações presentes no espectro HMBC associadas a dados de modelos da literatura¹⁷, foram definidas as ligações dos grupos 3,4-

Tabela 3. Dados de RMN ¹H (300 MHz) e ¹³C (75 MHz) de **9** (CD₃OD)

C/H	δ _H	δ _C
1	-	131,5
2	6,68 sl	117,1
3	-	146,1 ^a
4	-	144,7 ^a
5	6,67 d (8,1)	116,3
6	6,55 dd (8,1; 1,7)	121,3
7	2,78 tl (7,2)	36,6
8	3,70 m	72,3
1'''	-	127,7
2'''	7,05 d (1,9)	115,2
3'''	-	146,8
4'''	-	149,8
5'''	6,77 d (8,2)	116,5
6'''	6,95 dd (8,2; 1,9)	123,2
7'''	7,59 d (15,9)	148,0
8'''	6,27 d (15,9)	114,7
9'''	-	168,3
Resíduo de β-D-glucose		
1'	4,37 d (7,8)	104,2
2'	3,39 m	76,2
3'	3,80 tl (9,2)	81,6
4'	4,72 m	70,6
5'	3,55 m	76,0
6'	3,55 m	62,4
Resíduo de α-L-ramnose		
1''	5,17 sl	103,0
2''	4,01 m	72,3
3''	3,90 m	72,0
4''	3,39 m	73,8
5''	3,55 m	70,4
6''	1,08 d (6,1)	18,5

^a valores que podem estar trocados

diidroxifeniletóxila e cafeoila em C-1' e C-4' do resíduo de glucose, respectivamente, enquanto que a correlação entre o hidrogênio anomérico da ramnose e C-3' da glucose caracterizou a ligação do tipo 1''→3' entre os dois resíduos de açúcar. Assim, a estrutura de **9** foi definida como β-(3,4-diidroxifenil)-etil-O-α-L-ramnopiranosil-(1''→3')-β-D-(4'-O-cafeoil)-glucopiranosídeo, cujos dados espectrais mostraram-se compatíveis com os da substância denominada verbascosídeo, obtida de *Orobancha rapum-genistae* (Orobanchaceae) e relatada em espécies de Bignoniaceae, como por exemplo, *Barnettia kerri* e *Markhamia stipulata*¹⁸. Apesar de já ter sido descrita a ocorrência de glicosídeos feniletanóides em *Tabebuia impetiginosa*¹⁹, trata-se do primeiro relato do isolamento do verbascosídeo de uma espécie de *Tabebuia*.

Esqualeno (**2**), sitosterol (**13**) e sitostenona (**14**), de ocorrência comum em outras espécies vegetais, foram identificados com base nos respectivos dados espectrais de RMN ¹H e ¹³C, assim como por comparação com amostra autêntica e/ou com os relatados na literatura²⁰.

Ao serem submetidos ao ensaio de atividade antioxidante, através da inibição da oxidação do β-caroteno em placas de CCD, o iridóide **6** apresentou forte atividade, os iridóides **3** e **4** e o verbascosídeo (**9**) inibiram moderadamente a oxidação do β-caroteno, enquanto que o iridóide **5** apresentou fraca atividade antioxidante. Os demais compostos mostraram-se inativos neste ensaio.

CONCLUSÕES

O estudo químico das cascas do caule de um exemplar de *Tabebuia heptaphylla* coletado no Pantanal de Mato Grosso do Sul resultou no isolamento de catorze substâncias, compreendendo dois

triterpenos, cinco iridóides, um dialdeído ciclopentênico, um glicosídeo feniletanóide, três derivados do ácido benzóico e dois esteróides. Nenhuma destas substâncias, com exceção do esteróide sitosterol, havia sido obtida em estudos anteriores realizados com dois espécimes identificados como *T. heptaphylla* e coletados em outras localidades. O triterpenóide 3β,6β,21β-triidroxiolean-12-eno (**1**) é inédito, assim como o iridóide 8α-metil-8β-hidrôxi-6β-(3',4'-dimetóxi)benzoilóxi-1α,3α-dimetóxi-octaidro-ciclopenta[c]pirano (**7**), sendo que existem poucos relatos sobre a ocorrência de triterpenos em espécies de *Tabebuia*. O glicosídeo feniletanóide verbascosídeo (**9**) está sendo descrito pela primeira vez no gênero *Tabebuia*, enquanto que o dialdeído ciclopentênico 2-formil-5-(3',4'-dimetoxibenzoilóxi)-3-metil-2-ciclopenteno-1-acetaldeído (**8**) e o iridóide 8α-metil-8β-hidrôxi-6β-(4'-hidrôxi)benzoilóxi-1α,3α-dimetóxi-octaidro-ciclopenta[c]pirano (**6**) foram relatados somente em *T. impetiginosa* e *T. avellanadae*, respectivamente. Iridóides que possuem funções acetálicas concomitantes em C-1 e C-3, tais como em **6** e **7**, embora encontrados em outras espécies de Bignoniaceae, não são comuns dentre os diversos já obtidos de plantas superiores.

AGRADECIMENTOS

À CAPES e PROPP-UFMS pelo apoio financeiro e bolsa de mestrado (T. S. Mahmoud) e à Dra. R. Farias-Singer (UNICAMP) pela identificação do material botânico.

REFERÊNCIAS

- Gentry A. H.; *Flora Neotropica. Monogr.25*, The New York Botanical Garden: New York, 1980; Joly, A. B.; *Introdução à Taxonomia Vegetal*, Ed. Nacional: São Paulo, 1981.
- Oliveira, A. B.; Raslan, D. S.; Miraglia, M. C. M.; Mesquita, A. A. L.; Zani, C. L.; Ferreira, D. T.; Maia, J. G. S.; *Quim. Nova* **1990**, *13*, 302.
- von Poser, G. L.; Schripsema, J.; Henriques, A. T.; Jensen, S. R.; *Biochem. Syst. Ecol.* **2000**, *28*, 351.
- Burnett, A. R.; Thomson, R. H.; *J. Chem. Soc. C* **1967**, 2100.
- Lorenzi, H.; *Árvores Brasileiras: Manual de Identificação e Cultivo de Plantas Arbóreas Nativas do Brasil*, 4ª ed., Instituto Plantarum: Nova Odessa, 2002, vol. 1.
- Schmeda-Hirschmann, G.; Papastergiou, F.; *Z. Naturforsch., C: J. Biosci.* **2003**, *58*, 495.
- Pratt, D. E.; Miller, E. E.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *61*, 1064.
- Olea, R. S. G.; Roque, N. F.; *Quim. Nova* **1990**, *13*, 278.
- Mahato, S. B.; Kundu, A. P.; *Phytochemistry* **1994**, *37*, 1517; Ohtani, P. K.; Ogawa, K.; Kasai, R.; Yang, C-R, K.; Zhou, J.; Tanaka, O.; *Phytochemistry* **1992**, *31*, 1747.
- Oliveira, M. E. O.; Lemos, T. L. G.; Braz Filho, R.; *Rev. Bras. Farm.* **1999**, *80*, 46; Bishay, D. W.; Abdel-Baky, A. M.; Ross, S. A.; Ibrahim, Z. Z.; *Bull. Pharm. Sci.* **1987**, *10*, 1.
- Guerbas Neto, P.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Brasil, 2002.
- Nakano, K.; Maruyama, K.; Murakami, K.; Takaishi, Y.; Tomimatsu, T.; *Phytochemistry* **1993**, *32*, 371.
- Kreher, B.; Lotter, H.; Cordell, G. A.; Wagner, H.; *Planta Med.* **1988**, *54*, 562; Burnett, A. R.; Thomson, R. H.; *J. Chem. Soc. C* **1967**, 2110.
- Koyama, J.; Morita, I.; Tagahara, K.; Hirai, K-I.; *Phytochemistry* **2000**, *53*, 869.
- Awale, S.; Kawakami, T.; Tezuka, Y.; Ueda, J.; Tanaka, K.; Kadota, S.; *Chem. Pharm. Bull.* **2005**, *53*, 710.
- Boros, C. A.; Stermitz, F. R.; *J. Nat. Prod.* **1990**, *53*, 1055.
- Agrawal, P. K.; *Phytochemistry* **1992**, *31*, 3307.
- Andary, C.; Wylde, R.; Laffite, C.; Privat, G.; Winternitz, F.; *Phytochemistry* **1982**, *21*, 1123; Kanchanapoom, T.; Kasai, R.; Yamasaki, K.; *Phytochemistry* **2002**, *59*, 565; Kanchanapoom, T.; Kasai, R.; Yamasaki, K.; *Phytochemistry* **2002**, *59*, 557.
- Warashina, T.; Nagatani, Y.; Noro, T.; *Phytochemistry* **2004**, *65*, 2003.
- Pouchert, C. J.; Behnke, J.; *The Aldrich Library of ¹³C and ¹H FTNMR Spectra*, 1ª ed., Aldrich Chemical Company, Inc.: Milwaukee, 1993, vol. 1.