

CONSTITUENTES QUÍMICOS DE *Solanum buddleifolium* Sendtn

Francisco das Chagas L. Pinto, Maria da Conceição M. Torres, Edilberto R. Silveira e Otilia Deusdênia L. Pessoa*

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, CP 12.200, 60021-940 Fortaleza – CE, Brasil

Raimundo Braz-Filho

Departamento de Química, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 28013-602 Campos – RJ, Brasil

Maria Lenise da Silva Guedes

Departamento de Botânica, Instituto de Biologia, Universidade Federal da Bahia, 40170-115, Campus Universitário de Ondina – BA, Brasil

Recebido em 6/5/13; aceito em 20/5/13; publicado na web em 1/7/13

CHEMICAL CONSTITUENTS OF *Solanum buddleifolium* Sendtn. The chemical investigation of the stem EtOH extract of *S. buddleifolium* resulted in the isolation of terpenoids, amides, lignans and a steroidal alkaloid. Based on HRMS, IR and ¹H and ¹³C NMR data analysis, the structures of the isolated compounds were identified as: 13-hydroxysolavetivone, betulinic acid, *N-trans*-caffeoyltyramine, *N-trans*-feruloyldopamine, *N-trans-p*-cumaroyltyramine, *N-trans*-feruloyltyramine, *N-trans*-feruloyl-3'-O-methoxydopamine, alangilignoside C, isolariciresinol, polistachiol, (+)-(8*R*,7'*S*,8'*S*)-3 α -O-(β -D-glucopiranosyl)-lioniresinol, (-)-(8*S*,7'*R*,8'*R*)-3 α -O-(β -D-glucopiranosyl)-lioniresinol and solamargine. The occurrence of terpenoids and amides is common in *Solanum*, unlike lignans which are rare. The isolated lignans described in this work are reported for the first time in the genus *Solanum*.

Keywords: *Solanum buddleifolium*; amides; lignans.

INTRODUÇÃO

O Brasil abriga em seus vários ecossistemas grande diversidade de plantas, constituindo-se uma das mais ricas floras do mundo e, portanto, um arsenal de matéria-prima para a produção de fitofármacos e fitoterápicos. O nordeste Brasileiro, uma região onde predomina a caatinga, é particularmente rico em plantas usadas na medicina popular como preventivo ou no tratamento de doenças.^{1,2}

A família Solanaceae, reconhecida por sua importância econômica, envolve vários gêneros de importância medicinal.³ Neste contexto temos investigado incessantemente plantas dos gêneros *Acnistus* e *Solanum*, com vistas ao isolamento de seus metabolitos secundários.⁴⁻⁶ Plantas do gênero *Solanum* são facilmente encontradas no Nordeste do Brasil onde, em geral, recebem a designação popular de jurubebas, muitas das quais são indicadas para o tratamento de doenças da pele e/ou desordens hepáticas e digestivas.^{5,7} Como exemplo tem-se *S. paniculatum* um fitoterápico reconhecido pela Farmacopeia Brasileira.⁸ Em trabalhos prévios, foram isolados a partir de *S. asperum*, glicoalcaloides com propriedades antifúngicas,⁵ enquanto de *S. campaniforme* foram obtidos alcaloides solanidanos com potente efeito antiofídico sobre o veneno de *Bothrops pauloensis* (Jararaca-pintada).⁴ Dando continuidade ao estudo envolvendo plantas deste gênero, neste trabalho são relatados os constituintes químicos de *S. buddleifolium*, o qual está sendo investigado pela primeira vez.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo químico do extrato etanólico de talos de *S. buddleifolium* permitiu o isolamento e a identificação de terpenoides, amidas e lignanas (Figura 1), cujas estruturas foram determinadas com base em dados espectrais de RMN ¹H e ¹³C, incluindo experimentos bidimensionais (COSY, HSQC e HMBC), além de IV e EMAR-IES,

e finalmente confirmação por comparação com dados disponíveis na literatura.

Da fração em diclorometano, proveniente do fracionamento líquido-líquido do extrato EtOH, foi isolada e identificada a mistura binária dos esteróides β -sitosterol e estigmasterol, bem como a mistura de suas respectivas formas glicosiladas;⁹ o triterpeno ácido betulínico (**1**, P.F. 210-212 °C, lit. P.F. 210-215 °C),¹⁰ e o sesquiterpeno 13-hidroxisolavetivona (**2**).¹¹ Também foram isoladas as amidas: *N-trans*-cafeoiltiramina (**7**),¹² *N-trans*-feruloildopamina (**8**),¹³ *N-trans-p*-cumaroiltiramina (**6**),^{13,14} *N-trans*-feruloiltiramina (**3**),^{14,15} e *N-trans*-feruloil-3'-O-metoxidopamina (**4**),¹⁶ cujos dados de RMN ¹³C encontram-se dispostos na Tabela 1.

Os espectros de RMN ¹H de todas as amidas (**3**, **4**, **6-8**) exibiram sinais para dois anéis aromáticos (sistemas tipo AMX e/ou AA'BB'), mostraram dupletos na faixa de δ 7,45 a 6,34 e constante de acoplamento (*J*) próximo de 15,5 Hz, compatíveis com hidrogênios de sistemas α,β -conjugados, envolvendo dupla ligação com configuração *trans*. Em adição, exibiram também dois tripletos na faixa de δ 3,44 a 2,74 com valor de *J* de cerca de 7,3 Hz indicando um sistema de spins para dois grupos metilenos, um dos quais ligados a nitrogênio (-NHCH₂CH₂-) (ver material suplementar). Os espectros de RMN ¹³C dos compostos acima mencionados mostraram claramente sinais para anéis aromáticos, inclusive evidenciando substituintes oxigenados (grupos hidroxila e metoxila), sinais de olefina e carboxila de amida, bem como sinais para carbono metileno nitrogenado (Tabela 1).

As amidas, como as isoladas neste trabalho, muitas vezes são referidas como alcamidas, e são resultantes da biocondensação de feniletilaminas naturais com ácidos fenilpropânicos.¹⁷ Todas as amidas citadas acima já foram descritas para outras espécies de *Solanum*. O processamento do extrato etanólico também possibilitou o isolamento das lignanas: 5-metoxisolariciresinol (**5**),¹⁸ polistachiol (**9**),¹⁹ (-)-(8*S*,7'*R*,8'*R*)-9'-O-(β -D-glicopiranosil)lioniresinol (**10**),²⁰⁻²¹ (+)-(8*R*,7'*S*,8'*S*)-9'-O-(β -D-glicopiranosil)lioniresinol (**11**),²⁰ alangilignosideo C (**12**),²¹ e do glicoalcaloide solamargina (**13**).⁵

*e-mail: opessoa@ufc.br

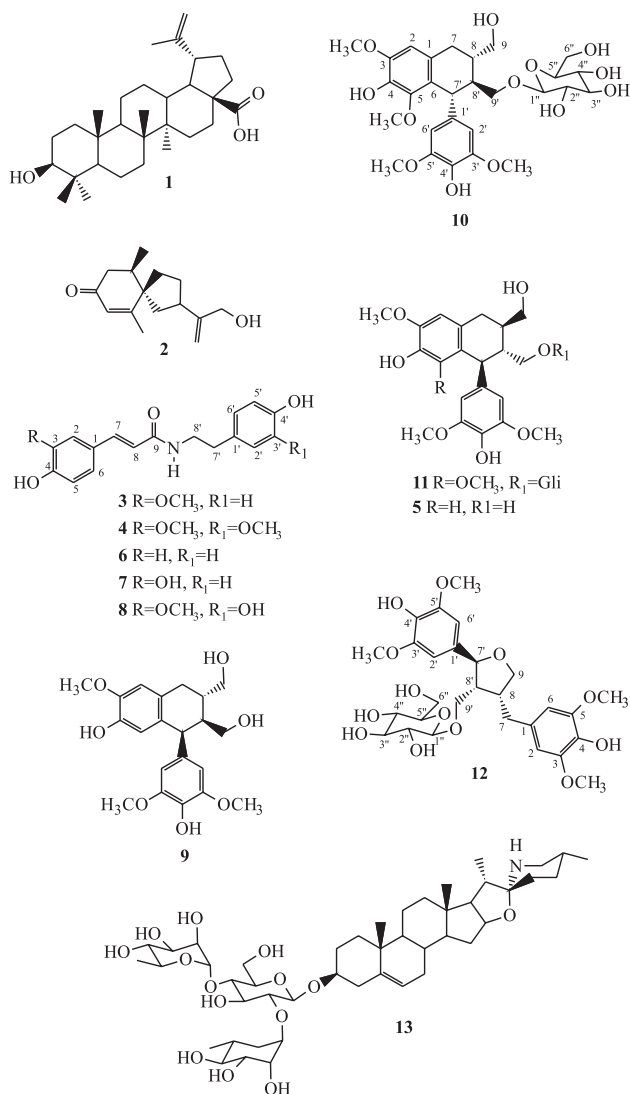


Figura 1. Estruturas das substâncias isoladas dos talos de *S. buddleifolium*

Os espectros de RMN ¹H e de ¹³C das lignanas **5**, **9**-**11** mostraram uma estreita semelhança estrutural inclusive com relação aos grupos substituintes, embora **10** e **11** tenham apresentado sinais adicionais típicos para unidade de glicose. Nos espectros de RMN de todas elas foram verificados sinais para dois anéis aromáticos substituídos com grupos hidroxilas e metoxilas, além dos sinais característicos das unidades C₃-C₃ (representadas pelos carbonos 7, 8, 9 - 7', 8', 9') de lignanas, os quais aparecem nas faixas de δ 33,0 a 67,0 e 42,0 a 72,0 (Tabela 2). Vale ressaltar que as posições das unidades de glicose em **10** e **11** foram determinadas com base nos valores de deslocamentos químicos dos carbonos oximetilênicos C-9', os quais aparecem mais desprotegidos quando comparados com os mesmos carbonos dos compostos análogos **5** e **9** (**5**: 65,7; **9**: 66,9; **10**: 71,6 e **11**: 71,6), Tabela 2. Adicionalmente, foram confirmadas com base em experimentos HBMC, através das correlações entre os hidrogênios ligados aos carbonos anoméricos (H-1'') de **10** e **11** em δ 4,02 e 4,16, respectivamente, com os carbonos oximetilênicos (C-9'), ambos em δ 71,6. A lignana **12**, diferentemente das demais, mostrou sinais típicos de lignanas do tipo dihidrofurânicas, cujos sinais de carbonos correspondentes às unidades C₃-C₃ aparecem em δ 51,8 a 84,3 e 34,6 a 73,7 (Tabela 2). A localização de todos os substituintes em **12**, inclusive da unidade de glicose também foi determinada por experimento HMBC através da correlação entre o sinal de hidrogênio em δ 4,30 (H-1'') com o carbono em δ 68,6 (C-9'). As estereoquímicas

Tabela 1. Deslocamentos químicos de RMN ¹³C (CD₃OD, 125 MHz) de **3**, **4**, **6** - **8**

	3	4	6	7	8
1	128,4	128,4	127,9	128,5	128,5
2	111,7	111,7	130,7	115,2	111,7
3	149,4	149,9	116,9	148,9	150,0
4	149,9	149,1	160,6	146,8	149,4
5	116,6	116,6	116,9	116,9	116,7
6	123,4	123,4	130,7	122,2	123,4
7	142,2	142,2	141,9	142,3	142,2
8	118,9	118,9	118,6	118,6	118,9
9	169,3	169,4	169,4	169,4	169,4
1'	131,5	132,2	131,5	131,5	132,3
2'	130,9	113,6	130,9	130,9	116,6
3'	116,4	149,4	116,4	116,4	146,5
4'	157,1	146,2	157,1	157,0	144,9
5'	116,4	116,3	116,4	116,4	117,1
6'	130,9	122,4	130,9	130,9	121,3
7'	35,9	36,4	35,9	35,9	36,2
8'	42,7	42,6	42,7	42,7	42,7
H ₃ CO-3	56,5	56,5	-	-	56,6
H ₃ CO-3'	-	56,5	-	-	-

relativas de todas as lignanas foram determinadas por experimentos de NOESY e NOE seletivo.

Muito embora todas as lignanas isoladas neste trabalho já estejam registradas na literatura, as mesmas estão sendo relatadas pela primeira vez para uma espécie do gênero *Solanum*. Seus dados de RMN ¹³C encontram-se dispostos na Tabela 2. A ocorrência de lignanas no gênero *Solanum* é rara, sendo descrito até o momento apenas para as espécies *S. sisymbriifolium*,²² *S. nigrum*,²³ e *S. melongena*.²⁴

Ao longo deste trabalho não foi encontrado nenhum registro ou informação de uso medicinal de *S. buddleifolium*, mas uma revisão na literatura mostrou que algumas das amidas aqui isoladas exibem atividades farmacológicas. Por exemplo, a amida *N-trans*-feruloiltiramina (**3**), possui atividade antiviral²⁵ e anti-tumoral,²⁶ já o composto *N-trans*-p-cumaroiltramina (**6**) exibe atividade anti-micobacteriana,²⁷ enquanto estes compostos juntamente com *N-trans*-cafeoiltramina (**7**) eram os constituintes majoritários do extrato MeOH das partes aéreas de *Polygonum hyrcanicum*, o qual mostrou-se fortemente ativo contra o *Tripanossoma brucei rhodesiense*.²⁸ Neste contexto, verificou-se que as lignanas, 5-metoxisolariciresinol (**5**) e (+)-lioniresinol (**11**) possuem atividade anti-oxidante,²⁹ e que a última também mostrou-se ativa contra células osteoblásticas.³⁰ Isto demonstra o potencial terapêutico das plantas do gênero *Solanum* como promissoras fontes de compostos ativos, fortalecendo seus usos em medicina tradicional.

PARTE EXPERIMENTAL

Procedimentos experimentais gerais

Os espectros no infravermelho foram registrados em espectrômetro da Perkin-Elmer, Spectrum 100 FTIR equipado com acessório UATR. Os espectros de RMN ¹H e ¹³C, uni- e bidimensionais, foram obtidos em espectrômetro Bruker, modelo Avance DRX-500 (500 MHz para ¹H e 125 MHz para ¹³C) ou Avance DRX-300 (300 MHz para ¹H e 75 MHz para ¹³C). Os espectros de massas de alta resolução

Tabela 2. Deslocamentos químicos de RMN ¹³C de **5**, **9** - **12** (CD₃OD, 75 MHz)

	5 [*]	9	10	11	12
1	130,5	130,3	130,3	130,3	136,0
2	112,8	107,9	107,9	107,9	107,1
3	147,2	148,7	148,8	148,8	149,3
4	146,4	138,9	139,0	139,0	134,9
5	117,9	147,8	147,7	147,7	149,3
6	128,2	126,3	126,5	126,5	107,1
7	33,7	33,6	33,9	33,9	34,6
8	40,4	40,9	40,7	40,7	43,9
9	61,9	64,3	66,3	66,3	73,7
1'	137,1	139,4	139,5	139,5	133,0
2'	107,9	106,9	107,1	107,1	104,4
3'	149,3	149,1	149,1	149,1	149,2
4'	134,3	134,6	134,6	134,6	134,9
5'	149,3	149,1	149,1	149,1	149,2
6'	107,9	106,9	107,1	107,1	104,4
7'	48,0	49,6	42,9	42,9	84,3
8'	48,6	42,4	46,8	46,8	51,8
9'	65,7	66,9	71,6	71,6	68,6
1''	-	-	104,9	104,9	104,8
2''	-	-	75,3	75,3	75,2
3''	-	-	78,4	78,4	78,2
4''	-	-	71,8	71,8	71,7
5''	-	-	78,0	78,0	78,0
6''	-	-	62,9	62,9	62,8
H ₃ CO-3	-	60,2	60,3	60,3	56,8
H ₃ CO-5	56,2	56,7	56,7	56,7	56,8
H ₃ CO-3'	56,3	56,8	56,9	56,9	56,8
H ₃ CO-5'	56,3	56,8	56,9	56,9	56,8

* Deslocamentos químicos de RMN ¹³C de **5** em piridina (C₆D₅N).

foram realizados em espectrômetro mod. LCMS-IT-TOF (225-07100-34) - SHIMADZU, equipado com fonte de ionização por *electrospray*. A separação de alguns dos compostos foi realizada em cromatógrafo líquido de alta eficiência da Shimadzu-UFLC com detector UV-Vis com arranjo de diodos modelo FTD-M20A empregando coluna semi-preparativa Phenomenex (C-18, 250 x 10 mm), com partículas de 5 µm. Nas cromatografias de adsorção utilizou-se gel de sílica 60 da Vetec (Ø µm 70-230 mesh, para cromatografias gravitacionais) e Merck (Ø µm 230-400 mesh, para cromatografias sobre pressão, "flash"), enquanto nos fracionamentos cromatográficos por exclusão molecular foi empregado Sephadex LH-20 (Pharmacia). As cromatografias em camada delgada analítica (CCDA) foram realizadas com gel de sílica 60, (Ø µm 5-40, Merck) com indicador de fluorescência na faixa de 254 ηm (F₂₅₄), sobre cromatofolha de sílica gel sobre alumínio. As substâncias foram reveladas pela exposição a vapores de iodo, ou pela aspersão de uma solução de vanilina/ácido perclórico/EtOH, seguida de aquecimento em estufa (≈ 100 °C), ou ainda por imersão em Dragendorff.

Material vegetal

S. buddleifolium foi coletado no município de Piatã-BA em dezembro de 2009. A autenticação do material vegetal foi realizada

pela Prof^a. Lenise Guedes do Instituto de Biologia – UFBA. Uma exsiccata (n° 16395), representando a coleta da planta encontra-se depositada no Herbário Prisco Bezerra (EAC) da Universidade Federal do Ceará.

Extração e isolamento

Os talos (2,0 Kg) de *S. buddleifolium*, secos a temperatura ambiente e triturados, foram submetidos à percolação com EtOH 96% (3 x 8 L). Após evaporação do solvente, sob pressão reduzida, foram obtidos 100,0 g de extrato (5% em relação ao peso seco). O extrato EtOH foi dissolvido em MeOH/H₂O (7:3) e particionado com hexano, CH₂Cl₂ e AcOEt (3 x 200 mL de cada solvente). As frações obtidas, depois de reunidas, foram secas com Na₂SO₄ anidro, filtradas e concentradas sob pressão reduzida fornecendo as seguintes massas: hexano (5,3 g), CH₂Cl₂ (7,1 g) e AcOEt-1 (6,1 g). O resíduo proveniente da fase aquosa foi acidificado com uma solução de H₂O/AcOH (90:10 100 mL) e mantido sob agitação por 1h. Decorrido este período a mistura reacional foi basificada com NH₄OH até pH 10,0 e posteriormente particionado com AcOEt (3 x 100 mL) e n-BuOH (2 x 40 mL). As frações obtidas foram secas com Na₂SO₄ anidro, filtradas e concentradas sob pressão reduzida, fornecendo 1,5 e 8,1 g de material, respectivamente. A fração CH₂Cl₂ (7,1 g) foi submetida a fracionamento sobre gel de sílica, empregando os solventes hexano, AcOEt e MeOH, puros ou em gradiente de polaridade crescente. Foram coletadas 20 frações de 50 mL, as quais, após monitoramento em CCD, foram agrupadas em 4 frações (A-I a A-IV). A fração A-I (719,5 mg), obtida por eluição com hexano/AcOEt (1:1) foi submetida a sucessivas cromatografias, fornecendo os esteroides β-sitosterol e estigmasterol (30,0 mg), em mistura, e **1** (16,5 mg). A-II (913,9 mg), após sucessivos fracionamentos cromatográficos, conduziu ao isolamento da substância **2** (17,1 mg), cuja purificação foi realizada por cromatografia "flash", empregando como eluente CH₂Cl₂/MeOH (99:1). A-III (1,2 g), foi fracionada em gel de sílica utilizando como eluentes hexano, AcOEt e MeOH, puros ou em gradiente de polaridade crescente, fornecendo 4 frações principais (B1 a B4), após monitoramento em CCD. B3 (706,8 mg), obtida por eluição com AcOEt (100%), foi submetida a cromatografia de exclusão molecular utilizando Sephadex LH-20 e MeOH como fase móvel, obtendo-se 5 frações (C-1 a C-5), após monitoramento por CCD. As frações C-2 (96,4 mg), C-3 (293,6 mg) e C-4 (107,5 mg), foram submetidas a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), utilizando coluna semipreparativa C-18 (4,6 x 250 mm, 5 µm), um sistema isocrático de H₃CCN/(H₂O + 0,1% TFA) (3:7) e, fluxo de 4,72 mL/min. com detecção na faixa de 210 a 350 nm. Este procedimento resultou no isolamento das substâncias **3** (t_R 9,37; 17,0 mg), **4** (t_R 10,33; 8,0 mg) e **5** (t_R 7,68; 7,0 mg), a partir de C-2; **6** (t_R 8,46 min; 18,6 mg), isolada da fração C-3, enquanto **7** (t_R 5,93 min; 27,8 mg) e **8** (t_R 6,44 min; 6,8 mg) foram obtidas da fração C-4. A fração A-IV (3,4 g) foi fracionada em Sephadex LH-20 utilizando MeOH como eluente, resultando em 25 frações de 10 mL que, após análise em CCD, foram reunidas em 4 frações (D-1 a D-4). A fração D-4 (1,5 g) foi recromatografada em Sephadex LH-20, utilizando MeOH como sistema de eluição, obtendo 4 novas frações denominadas de (E-1 a E-4). A fração E-3 (1,0 g) foi posteriormente, submetida à cromatografia "flash", utilizado como eluente AcOEt/MeOH aumentando a polaridade até 10% de MeOH, resultando em 85 frações (~ 8,0 mL) as quais, após monitoramento em CCD, foram reunidas em 5 frações codificadas como (F-1 a F-5). A fração F-4 (19,0 mg), apresentou-se como um sólido branco amorfo caracterizado como sendo a mistura dos esteroides β-sitosterol e estigmasterol na sua forma glicosilada. A fração F-5 (415,5 mg) foi submetida a fracionamento em cartucho-SPE de fase reversa (C₁₈) empregando como sistemas de eluição H₂O/MeOH (1:1, 3:7 e 0:10)

gerando 20 frações de 10 mL cada, as quais após monitoramento por CCD foram reunidas em 3 frações denominadas de (G-1 a G-3). A fração G-1 (320,0 mg), foi submetida a CLAE utilizando um sistema isocrático de MeOH/H₂O (4:6), com fluxo de 4,72 mL/min, fornecendo 3 picos. A fração correspondente ao pico 1 (*t_R* 5,18; 50,0 mg) foi reinjetada utilizando desta vez o sistema isocrático de H₃CCN/H₂O (18:82), com fluxo de 4,72 mL/min, resultando na purificação da substância **12** (*t_R* 16,0; 8,3 mg). A fração AcOEt-B (1,5 g), obtida da partição após neutralização, foi fracionada em Sephadex LH-20, utilizando MeOH como eluente, gerando 25 frações de 10 mL que, após análise em CCD, foram reunidas em 4 frações designadas F-1 a F-4. A fração F-2 (536,8 mg) foi recromatografada em Sephadex LH-20, utilizando-se MeOH, culminando em 5 frações denominadas (G-1 a G-5). A fração G-3 (314,0 mg) foi submetida a cromatografia em coluna de fase reversa C-18 empregando como sistema de eluição H₂O/MeOH (2:8, 3:7, 6:4, 5:5 e 0:10), fornecendo 60 frações de 10 mL que após análise em CCD foram reunidas em 3 frações (H-1 a H-3). A fração H-1 (230,0 mg) foi purificada por CLAE usando um sistema isocrático de MeOH/(H₂O + 0,3% de TFA) (27:73) com fluxo de 4,72 mL/min fornecendo as substâncias: **10** (*t_R* 15,13; 30,0 mg), **11** (*t_R* 16,83; 16,0 mg) e **9** (*t_R* 18,57; 7,0 mg). A fração H-3 (309,5 mg) foi submetida a cromatografia em coluna de fase reversa C₁₈ empregando como sistema de eluição H₂O/MeOH (7:3, 5:5 e 0:10), obtendo-se 30 frações de 10 mL que, após monitoramento por CCD, foram reunidas em 3 frações designadas (I-1 a I-3), a fração I-3 (58,0 mg) foi purificada por CLAE empregando um sistema isocrático de H₃CCN/H₂O (2:8) com fluxo de 4,72 mL/min, obtendo-se a substância **13** (*t_R* 15,13; 30,0 mg, P.F. 278-280 °C).

N-trans-feruloiltiramina (**3**) resina incolor, 17,0 mg, EMAR-IES, *m/z* 336,1216, [M+Na]⁺, C₁₈H₁₉NNaO₄ (massa calc. 336,1212). RMN ¹H e ¹³C (500 e 125 MHz em CD₃OD) em acordo com a literatura.^{14,15}

N-trans-feruloil-3'-O-metoxidopamina (**4**) sólido amorfo, 7,0 mg, P.F. 155-157 °C, EMAR-IES, *m/z* 366,1309, [M+Na]⁺, C₁₉H₂₁NNaO₅ (massa calc. 366,1317). RMN ¹H e ¹³C (500 e 125 MHz em CD₃OD) em acordo com a literatura.¹⁶

(+)-(8*R*,7'*S*,8'*S*)-5-metoxisolariciresinol (**5**) resina, 7,0 mg, [α]_D²⁵ +9,25 (MeOH, conc. 0,12), lit.²⁰ [α]_D + 43,1 (MeOH, conc. 0,20). EMAR-IES, *m/z* 413,1573, [M + Na]⁺, C₂₁H₂₆O₇Na (massa calc. 413,1576). RMN ¹H e ¹³C (300 e 75 MHz em C₅D₅N) em acordo com a literatura.¹⁸

N-trans-p-cumaroiltiramina (**6**) sólido amorfo, 18,6 mg, P.F. 235-237 °C, EMAR-IES, *m/z* 306,1116, [M+Na]⁺, C₁₇H₁₇NNaO₃ (massa calc. 306,1106). RMN ¹H e ¹³C (500 e 125 MHz em CD₃OD) em acordo com a literatura.^{13,14}

N-trans-cafeoil-tiramina (**7**) sólido amorfo, 27,8 mg, P.F. 208-210 °C, EMAR-IES, *m/z* 322,1053, [M+Na]⁺, C₁₇H₁₇NNaO₄ (massa calc. 322,1055). RMN ¹H e ¹³C (500 e 125 MHz em CD₃OD) em acordo com a literatura.¹²

N-trans-feruloildopamina (**8**) sólido amorfo, 6,8 mg, P.F. 128-130 °C, EMAR-IES, *m/z* 352,1159, [M+Na]⁺, C₁₈H₁₉NNaO₅ (massa calc. 352,1161). RMN ¹H e ¹³C (500 e 125 MHz em CD₃OD) em acordo com a literatura.¹³

Polistachiol (**9**) resina incolor, 7,0 mg, [α]_D²⁵ - 2,50° (MeOH; conc. 0,10), lit.²² [α]_D²² ~ 0 (MeOH, conc. 1,0). EMAR-IES, *m/z* 420,1764, [M+Na]⁺, C₂₁H₂₆O₇Na (massa calc. 420,1710). RMN ¹H e ¹³C (300 e 75 MHz em CD₃OD) em acordo com a literatura.¹⁹

(-)-(8*S*,7'*R*,8'*R*)-9'-*O*-(β-*D*-glicopiranosil)-lioniresinol (**10**) resina, 30,0 mg, [α]_D²⁵ -10,30° (MeOH; conc. 0,10), lit.^{23,24} [α]_D -105° (MeOH; conc. 1,2). EMAR-IES, *m/z* 605,2200, [M + Na]⁺, C₂₈H₃₈O₁₃Na, (massa calc. 605,2210). RMN ¹H e ¹³C (300 e 75 MHz em CD₃OD) em acordo a literatura.²⁰

(+)-(8*R*,7'*S*,8'*S*)-9'-*O*-(β-*D*-glicopiranosil)-lioniresinol (**11**) resina, 16,0 mg, [α]_D²⁵ + 19,46° (MeOH; conc. 0,10), lit.^{23,24} [α]_D +61° (MeOH; conc. 2,20). EMAR-IES, *m/z* 605,2200, [M + Na]⁺, C₂₈H₃₈O₁₃Na (massa calc. 605,2210). RMN ¹H e ¹³C (300 e 75 MHz em CD₃OD) em acordo com a literatura.²⁰

Alangilignosideo C (**12**) sólido amorfo amarelo, 8,0 mg, P.F. 138-140 °C, lit.²⁵ P.F. 168-170 °C; [α]_D²⁵ +1,40° (MeOH, conc. 0,10), lit.²⁵ [α]_D²⁴ +16,2° (MeOH, conc. 0,74). EMAR-IES, *m/z* 605,2198, [M + Na]⁺, C₂₈H₃₈O₁₃Na, (massa calc. 605,2210). RMN ¹H e ¹³C (300 e 75 MHz em CD₃OD) em acordo com a literatura.²¹

MATERIAL SUPLEMENTAR

As Figuras 1S à 33S estão disponíveis em <http://quimicanova.sbq.org.br>, em arquivo pdf, com acesso livre.

CONCLUSÃO

O estudo fitoquímico do extrato etanólico de talos de *S. buddleifolium* conduziu ao isolamento de vários metabólitos secundários de natureza terpenica e fenólica, comuns em espécies de *Solanum*. Entretanto, contrariando as expectativas, foi isolado apenas um alcalóide esteroidal pertencente ao grupo de compostos considerados como marcadores quimiotaxonômico. *S. buddleifolium* mostrou-se como uma prolífica fonte de amidas e lignanas.

AGRADECIMENTOS

Às agências brasileiras de fomento a pesquisa CNPq/CAPES/PRONEX/FUNCAP e INCT-NanoBioSimes, pelo auxílio financeiro concedido para a realização deste trabalho, bem como as bolsas de estudo e de pesquisa.

REFERÊNCIAS

- Morais, M. S.; Braz-Filho, R.; *Produtos naturais: estudos químicos e biológicos*, EdUECE: Fortaleza, 2007.
- Braz-Filho, R.; *Quim. Nova.* **2010**, *33*, 229.
- Friedman, M.; *J. Chromatogr. A* **2004**, *1054*, 143.
- Torres, M. C. M.; Pinto, F. C. L.; Pessoa, O. D. L.; Silveira, E. R.; Braz-Filho, R.; Jorge, R. J. B.; Ximenes, R. M.; Monteiro, H. S. A.; Evangelista, J. S. A. M.; Diz-Filho, E. B. S.; Toyama, M. H.; *J. Nat. Prod.* **2011**, *74*, 2168.
- Pinto, F. C. L.; Silva, F. M.; Theodoro, P. N. E. T.; Uchoa, D. E. A.; Espíndola, L. S.; Pessoa, O. D. L.; Silveira, E. R.; Braz-Filho, R.; *Quim. Nova.* **2011**, *34*, 284.
- Maia, A. I. V.; Veras, M. L.; Braz-Filho, R.; Lopes, N. P.; Silveira, E. R.; Pessoa, O. D. L.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 867.
- Silva, T. M. S.; Nascimento, R. J. B.; Batista, M. M.; Agra, M. F.; Camara, C. A.; *Rev. Bras. Farmacogn.* **2007**, *17*, 35.
- Nurit, K.; Agra, M. F.; Basflio, I. J. L. D.; *Rev. Bras. Bioc.* **2007**, *5*, 243.
- Silva, H. R.; Silva, C. C. M.; Neto, L. B. C.; Lopes, J. A. D.; Citó A. M. G. L.; Chaves, M. H.; *Quim. Nova.* **2007**, *30*, 1877.
- David, J. M.; Souza, J. C.; Guedes, M. L. S.; David, J. P.; *Rev. Bras. Farmacogn.* **2006**, *16*, 105.

11. Nagaoka, T.; Goto, K.; Watanabe, A.; Sakata, Y.; Yoshihara, T.; *J. Biosciences* **2001**, *56*, 181.
12. Silva, T. M. S.; Nascimento, R. J. B.; Camara, C. A.; Castro, R.; Agra, M. F.; Carvalho, M. G.; Braz-Filho, R.; *Biochem. Syst. Ecol.* **2004**, *32*, 513; Kim, D. K.; Lim, J. P.; Kim, J. W.; Park, H. W.; Eun, J. S.; *Arch. Pharmacol Res.* **2005**, *28*, 39.
13. Zacarés, L.; López-Gresa, M. P.; Fayos, J.; Primo, J.; Bellés, J. M.; Conejero, V.; *Mol. Plant-Microbe Interact.* **2007**, *20*, 1439.
14. Shu, W.; Zhou, G.; Ye, W.; *Zhongcaoyao* **2011**, *42*, 424.
15. Kanada, R. M.; Simionato, J. I.; Arruda, R. F.; Santin, S. M. O.; Souza, M. C.; Silva, C. C.; *Rev. Bras. Farmacogn.* **2012**, *22*, 502.
16. Tanaka, H.; Yatsushashi, Saya.; Yasuda, T.; Sato, M.; Sakai, E.; Xiao, C.; Murata, H.; Murata, J.; *Journal of Natural Medicines* **2009**, *63*, 331; Ren, Y.; Shen, L.; Dai, S.; *Zhongguo Zhongyao Zazhi* **2009**, *34*, 721.
17. Back, K.; *Plant Pathol. J.* **2001**, *17*, 123.
18. Zhang, Z.; Guo, D.; Li, C.; Zheng, J.; Koike, K.; Jia, Z.; Nikaido, T.; *Phytochemistry* **1999**, *51*, 469; Chin, Y. W.; Chai, H. B.; Keller, W. J.; Kinghorn, A. D.; *J. Agric. Food Chem.* **2008**, *56*, 7759.
19. Sadhu, S. K.; Phattanawasin, P.; Choudhuri, M. S. K.; Ohtsuki, T.; Ishibashi, M.; *Journal of Natural Medicines* **2006**, *60*, 258.
20. Da Silva, V. C.; Silva, G. H.; Bolzani, V. S.; Lopes, M. N.; *Eclética Quím.* **2006**, *31*, 55; Sun, G.; Zhang, X.; Xu, X.; Yang, J.; Lu, L.; Zhong, M.; *J. Med. Plants Res.* **2012**, *6*, 2200.
21. Yuasa, K.; Ide, T.; Tsuka, H.; Ogimi, C.; Hirata, E.; Takushi, A.; Takeda, Y.; *Phytochemistry* **1997**, *45*, 611.
22. Chakravarty, A. K.; Mukhopadhyay, S.; Saha, S.; Pakrash, S. C. A.; *Phytochemistry* **1996**, *41*, 935.
23. Zhao, Y.; Liu, F.; Lou, H. X. *J. Chin. Med. Mat.* **2010**, *33*, 555; Wang, L. Y.; Wang, N. L.; Yao, X. S.; *J. Chin. Med. Mat.* **2007**, *30*, 792.
24. Liu, X.; Luo, J.; Kong, L.; *J. Nat. Prod.* **2011**, *6*, 851.
25. Wang, R.; Tang, S.; Zhai, H.; Duan, H.; *Zhongguo Zhongyao Zazhi* **2011**, *36*, 1032.
26. Fang, J.; Liu, Y.; Zhang, Y.; Teng, J.; Duan, H.; *Zhongcaoyao* **2007**, *38*, 976.
27. Mata, R.; Morales, I.; Perez, O.; Rivero-Cruz, I.; Acevedo, L.; Enriquez-Mendoza, I.; Bye, R.; Franzblau, S.; Timmermann, B.; *J. Nat. Prod.* **2004**, *67*, 1961.
28. Moradi-Afrapoli, F.; Yassa, N.; Zimmermann, S.; Saeidnia, S.; Hadjiakhoondi, A.; Ebrahimi, S. N.; Hamburger, M.; *Nat. Prod. Commun.* **2012**, *7*, 753.
29. Huang, X. Z.; Cheng, C. M.; Dai, Y.; Fu, G. M.; Guo, J. M.; Liang, H.; Wang, C.; *Nat. Prod. Res.* **2012**, *26*, 1876.
30. Van, K. P.; Quang, T. H.; Huong, T. T.; Nhung, L. T. H.; Cuong, N. X.; Van, M. C.; Choi, E. M.; Kim, Y. H.; *Arch. Pharmacol Res.* **2008**, *31*, 823.