

Isolamento e caracterização de um novo derivado prenulado dos frutos de *Piper crassinervium*

João Henrique G. Lago^{1,2} (PQ), Juliana B. Reigada^{1*} (IC), Tatiana M. Tanizaki¹ (IC), Massuo J. Kato¹ (PQ).
*E-mail: julianareigada@yahoo.com.br

¹Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP e ²Faculdade de Ciências Biológicas Exatas e Experimentais, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, SP.

Palavras Chave: *Piper crassinervium*, derivados prenulados, frutos.

Introdução

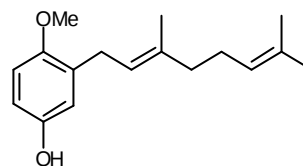
Estudos químicos realizados anteriormente com *P. crassinervium* revelaram a ocorrência de hidroquinonas e ácidos benzóicos prenulados com potencial fungitóxico e anti-oxidante nas folhas^{1,2}. No presente estudo, o extrato dos frutos de *P. crassinervium* foi fracionado resultando em três ácidos benzóicos e três hidroquinonas prenuladas, das quais uma inédita.

Resultados e Discussão

Os frutos de *P. crassinervium*, após secagem (50 g), foram moídos e extraídos com MeOH até esgotamento. Após evaporação do solvente, o extrato (4,16 g) foi particionado entre hexano e MeOH:H₂O (4:1). Após secagem e concentração a vácuo, foram obtidos 2,48 g da fase em hexano. Esta foi submetida a fracionamento em gel de sílica utilizando-se misturas de hexano:AcOEt em gradiente de polaridade como eluentes sendo obtidas 10 frações. A fração 2 (121 mg) foi submetida a fracionamento em gel de sílica utilizando-se misturas de hexano:AcOEt como eluentes resultando em 6 sub-frações (I – VI). A sub-fração V (23 mg) após purificação em CCDP (hexano:CH₂Cl₂:AcOEt 5:9:1) forneceu **1** (10 mg). A fração 3 (381 mg) foi purificada através de CCDP (hexano:AcOEt 4:1, duas eluições) fornecendo **2** (307 mg) e **3** (22 mg). O composto **4** (38 mg) foi obtido após purificação da fração 6 (144 mg) através de CCDP (hexano:AcOEt 7:3). A fração 7 (56 mg) foi submetida a CCDP (CH₂Cl₂:AcOEt 7:3, duas eluições) e forneceu **5** (6 mg). A fração 9 (57 mg) após permeação em gel de Sephadex LH-20 (eluentes hexano:CH₂Cl₂ 1:4 e CH₂Cl₂:Me₂CO 3:2) forneceu **6** (8 mg).

As substâncias **2** – **6** foram caracterizadas através da análise de seus respectivos espectros de RMN de ¹H, de ¹³C além de espectrometria de massas e infravermelho. A comparação dos dados espectrais com aqueles descritos na literatura^{1,2} permitiu a caracterização de **2** [1,4-dihidroxi-2-(1'-oxo-3',7'-dimetil-2'E,6'-octadienil)benzeno], **3** [1,4-dihidroxi-2-(1'-oxo-3',7'-dimetil-2'Z,6'-octadienil)benzeno], **4** [ácido 4-hidroxi-3-(1'-oxo-3',7'-dimetil-2'E,6'-octadienil)benzóico], **5** [ácido 4-hidroxi-3-(1'-oxo-3',7'-dimetil-2'Z,6'-octadienil)benzóico] e **6** [ácido 4-hidroxi-3-(1'-oxo-3'-hidroxi-3',7'-dimetil-6'-octenil) benzóico].

A análise dos espectros de RMN de ¹³C (BBD e DEPT 135°) associados com o de massas, o qual mostrou o pico do íon molecular em *m/z* 260,1780 Da, permitiu definir a fórmula molecular de **1** como C₁₇H₂₄O₂. Esse espectro mostrou 17 sinais, dez dos quais referentes a carbonos sp² [δ 111,5 (CH), 112,5 (CH), 116,6 (CH), 121,9 (CH), 124,3 (CH), 131,6 (C), 131,4 (C), 136,5 (C), 149,3 (C), 151,6 (C)], e sete correspondentes a carbonos alifáticos [δ 56,1 (CH₃), 39,8 (CH₂), 28,0 (CH₂), 26,7 (CH₂), 25,2 (CH₃), 17,7 (CH₃), 16,1 (CH₃)], sugerindo um derivado geranil-hidroquinona, de estrutura similar as de **2** e **3**. O espectro de RMN de ¹H mostrou três sinais de hidrogênios ligados a anel aromático em δ 6,62 (dd, 8,5 e 3,5 Hz), 6,65 (dd, 3,5 Hz) e 6,72 (d, 8,5 Hz) que juntamente com os singletos em δ 1,58 (3H), 1,67 (6H) e do dubleto em δ 3,26 (7,2 Hz) indicam a presença de uma unidade geranila ligado ao anel aromático 1,2,4-trissubstituído. Finalmente, através das correlações observadas no espectro HMBC, posicionou-se o grupo metoxílico em C-1. Assim sendo, a estrutura de **1** foi definida como 1-metoxi-4-hidroxi-2-(3',7'-dimetil-2'E,6'-octadienil)benzeno, inédita na literatura.



1

Conclusões

O estudo fitoquímico do extrato MeOH dos frutos de *P. crassinervium* resultou no isolamento de 6 derivados prenulados, dos quais três ácidos benzóicos e três hidroquinonas. No caso de **1**, com estrutura inédita, um dos grupos hidroxila encontra-se metilado, provavelmente pela ação de uma metil-transferase específica.

Agradecimentos

FAPESP e CNPq.

¹Lago, J.H.G. et al., *J. Nat. Prod.* **2004**, 49, 1783.

²Danelutte, A.P. et al., *Phytochemistry* **2003**, 64, 555.