

Lignana de novo esqueleto isolada dos caules de *Cordia rufescens*

Ademir E. do Vale¹(PG), Jorge M. David¹ (PQ) Juceni P. David^{2*} (PQ)

(1) Instituto de Química, (2) Faculdade de Farmácia da Universidade Federal da Bahia, 40170-290, Salvador, Bahia, Brasil.* juceni@ufba.br

Palavras Chave: *Cordia rufescens*, lignana, Boraginaceae, ácido rosmarínico

Introdução

O gênero *Cordia* L. (Boraginaceae), compreende aproximadamente 250 espécies. Nesse gênero tem sido reportado a presença de benzoquinonas, naftoquinonas, hidroquinonas, cromonas, terpenos, polifenóis, flavonóides e alcalóides¹. *Cordia rufescens* A. DC. (Sin: *C. piauiensis* Fresen) é um pequeno arbusto conhecido no Nordeste do Brasil como “ramela de velho” e utilizado pela população como abortivo, antiinflamatório e no tratamento da dismenorréia e dispepsia. Em estudos anteriores foram identificadas as presenças de saponinas² e de uma lignana do tipo arilnaftaleno³. As lignanas são classificadas em oito subgrupos de acordo com a maneira na qual o oxigênio é incorporado nos esqueletos e no padrão de ciclização⁶. Este trabalho relata o isolamento e a determinação estrutural de uma nova substância desta classe de compostos, apresentando esqueleto até então não inserido nas classificações anteriores.

Resultados e Discussão

O extrato MeOH dos caules de *C. rufescens* foi particionado entre Hex/MeOH, CHCl₃/MeOH:H₂O e AcOEt/H₂O. A fase AcOEt foi submetida a sucessivas purificações através de diversas técnicas cromatográficas utilizando-se Sílica gel (CC, CCDP). Estes procedimentos permitiram obter a substância **1** além do ácido rosmarínico, entre outras.

A estrutura desta nova lignana foi determinada através da análise de dados de RMN e de EM-APCI. O EM obtido em modo positivo registrou íon *quasi*-molecular em *m/z* 359. Os 19 sinais de carbono presentes nos espectros de RMN de ¹³C (BB e DEPT) permitiram juntamente com os dados do EM permitiram propor FM C₂₉H₁₈O₇ para **1**. Além disso, estes espectros permitiram identificar a presença de carbonilas (δ 167,76 e 178,83), um grupo metoxílico referente a um éster metílico (δ 51,86), carbonos de anel aromático e alifáticos. Dentre estes devem ser destacado dois carbonos oximetínicos (δ 73,46 e 82,55) e um benzílico (δ 46,34). O espectro de RMN de ¹H de **1** (CD₃OD), mostrou sinais de três hidrogênios aromáticos em δ 6,34 (1H, dd, *J*= 8,4 e 2,4); δ 6,43 (1H, d, *J*= 2,4) e δ 6,63 (1H, d, *J*= 8,4) determinando padrão de substituição do anel aromático. Os sinais em δ 7,44 (1H, d, *J*= 15,9) e em δ 6,26 (1H, d, *J*= 15,9) mostraram a presença de

hidrogênios *trans* olefínicos em sistema carbonílico α, β, γ, δ-insaturado e, o sinal em δ 6,52 (1H, d, *J*= 6,3) mostrou a presença de um hidrogênio vinílico-δ isolado, nesse sistema. Os espectros de ¹H-¹H COSY, HMQC e HMBC permitiram determinar sistema norborneno dessa substância através dos acoplamentos dos hidrogênios metínicos e oximetínicos e das correlações observadas no espectro de HMBC (Fig. 1). A análise do espectro de ¹H-¹H-COSY permitiu também estabelecer a conectividade entre os hidrogênios no esqueleto norbonano. Assim, foram observados os acoplamentos entre os hidrogênios em δ 4,11 (H-2') com H-3' (δ 4,24), δ 2,67 (H-8); H-7 com δ 2,67 (H-8) e (H-6'); δ 3,35 (H-5') com δ 3,15 (H-7), 4,01 (H-4) e H-6'(6,52). A estereoquímica dos C-7, C-3 e C-4' foi proposta baseada nas multiplicidades e constantes de acoplamentos de H-4' e H-3'.

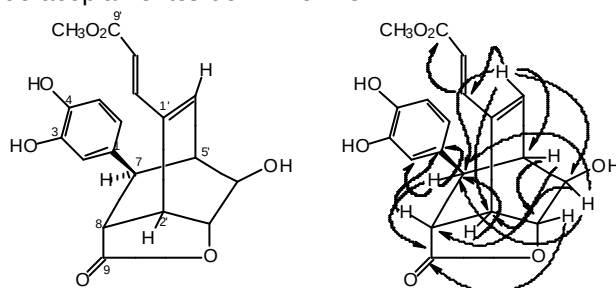


Fig. Principais correlações observadas no espectro de HMBC de **1**

Conclusões

Neste trabalho encontra-se descrito o isolamento de duas lignanas, sendo o segundo relato dessa classe de substâncias no gênero. É digno de nota que esta é a primeira ocorrência deste tipo de esqueleto de lignana (**1**), cujo padrão de acoplamento ocorre entre C7-C5' e C8-C2'. Biossinteticamente esta lignana parece ser um derivado de ácido cafeico, precursor do ácido rosmarínico.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, CNPq, FAPESB e ao IMSEAR/CNPq/MCT pelas bolsas e auxílios.

¹- Bieber, L. W.; Messana, I.; Lins, S. N. C.; Filho, A. A. S.; Chiappeta, A. A.; Mello, J. F. *Phytochemistry*. **1990**, 29, 1955.

² -Santos, R. et al. *Magnetic Resonance in Chemistry*. **2007**, 45, 692.

³ - Silva, S. A.; Souto, et al. *ARKIVOC*. **2004**, 6, 54

⁴ Slanina, J., Glatz, Z. *Journal of Chromatography B*, **2004**, 812, 215.

⁵ Umezawa, T., *Phytochemistry Reviews*, **2003**, 2, 371.

⁶ Suzuki, Shiro; Umezawa, Toshiaki. *Journal of Wood Science*. **2007**, 53, 273.