

## Simiranos A e B, dois novos diterpenos e outros constituintes de *Simira eliezeriana* (Rubiaceae)

Marcelo Francisco de Araujo (PG)<sup>1</sup>, Ivo José Curcino Vieira (PQ)<sup>2</sup>, Raimundo Braz-Filho (PQ)<sup>3</sup>, Mário Geraldo de Carvalho (PQ)<sup>1\*</sup> *mgeraldo@ufrj.br*

<sup>1</sup>Departamento de Química, ICE, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, BR 465 KM 07, CEP: 23890-000 Seropédica-RJ.; <sup>2</sup>Laboratório de Ciências Químicas, LCQUI, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, A. Alberto Lamego, 2000, CEP: Campos dos Goytacazes-RJ.; <sup>3</sup>Pesquisador Visitante Emérito FAPERJ/UFRRJ/UENF.

Palavras Chave: Rubiaceae, *Simira eliezeriana*, diterpenos, eritroxilanos..

### Introdução

Em trabalhos anteriores divulgamos Dando continuidade ao estudo fitoquímico de espécies de *Simira* divulgando a presença de alcalóides e terpenos de cascas de *Simira glaziovii*<sup>1,2</sup>. Este trabalho apresenta o isolamento e determinação estrutural de dois novos diterpenos da classe dos eritroxilanos além da identificação de sete compostos conhecidos do extrato em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> da madeira de *Simira eliezeriana*. A espécie foi coletada na reserva florestal da CVRD em Linhares-ES, e identificada por comparação de exsicata presente no herbário da companhia sob numeração CVRD 5000.

### Resultados e Discussão

O fracionamento do extrato em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> da madeira (24,5 g) através de técnicas cromatográficas conduziu ao isolamento e identificação dos compostos: dois diterpenos, 6β,11β-dihidroxi-2,4(18),15-eritroxilatrien-1-ona (**1**) e 11β-hidroxi-2,4(18),15-eritroxilatrien-1-ona (**2**), além da mistura sitosterol+stigmasterol+ campesterol (**3+4+5**), e coniferaldeído (**6**), vanilina (**7**), pinosresinol (**8**) e o alcalóide harmana (**9**). Entre esses constituintes dois são diterpenos novos nomeados como simirano A (**1**),  $[\alpha]_D^{25} = + 1,7^{\circ}$  (CHCl<sub>3</sub>, c 0,25) e simirano B (**2**),  $[\alpha]_D^{25} = + 6,2^{\circ}$  (CHCl<sub>3</sub>, c 0,25). As estruturas **3-9** foram definidas através de análise de dados espectrométricos de IV, RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C e comparação com dados da literatura<sup>1-6</sup>. Para definir as estruturas de **1** e **2** utilizaram-se análises de espectros de RMN (1d e 2D), incluindo espectro de NOEDIFF, Dicroísmo Circular, espectrometria de massas de alta resolução além de comparação com dados da literatura<sup>7-8</sup>. A fórmula molecular de **1** foi

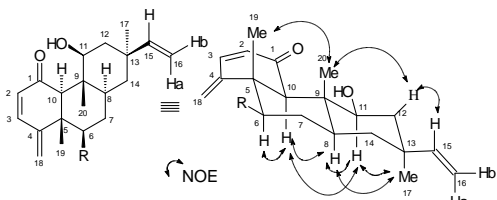


Figura 1. Estrutura do Simirano A (**1**: R=OH) e Simirano B (**2**: R=H).

34<sup>o</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

foi definida como C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> e de **2** como C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> de acordo com os valores dos íons quase moleculares em *m/z* 339.1906 [M<sup>+</sup> + Na]<sup>+</sup> e *m/z* 301.2126 [M + H]<sup>+</sup>, respectivamente, detectados nos espectros HRMS-ESI. O sinal positivo de efeito Cotton identificado no espectro de DC relacionado ao dienos 1,3 heteroanelar (Figuras 1 e 2) está de acordo com a proposta de quiralidade para as estruturas com os grupos em axial em carbonos alílicos. Considerando a enona, o sinal negativo (Figura 2) é oposto a regra do octante<sup>7</sup>.

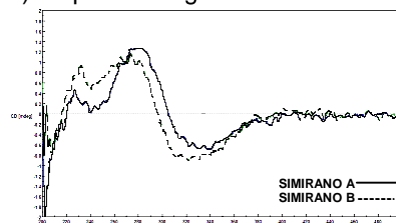


Figura 2. Espectro DC de **1** e **2** em etanol.

### Conclusões

Este é o primeiro estudo fitoquímico desta planta. As estruturas dos novos diterpenos foram estabelecidas como: [(5R,6R,8R,9R,10S,11S,13S)-6β,11β-dihidroxi-2,4(18),15-eritroxilatrien-1-ona] (**1**) e [(5S,8R,9R,10S,11S,13S)-11β-hidroxi-2,4(18),15-eritroxilatrien-1-ona] (**2**) chamados de simirano A e B respectivamente.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e FAPERJ pelo suporte financeiro.

<sup>1</sup>Bastos, A.B.F.D'.O., Carvalho, M.G.; Velandia, J.R.; Braz-Filho, R. *Quim. Nova*. **2002**, 25, 241-245.

<sup>2</sup>Alves, C.C.F.; Cranchi, D.C., Carvalho, M.G.; Silva, S.J. *Floresta e Ambiente*. **2001**, 8, 174-179.

<sup>3</sup>Sy, L.-K.; Brown, G.D. *Phytochemistry*, **1999**, 50, 781-785.

<sup>4</sup>Aldrich Library of <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H FT NMR Spectra, 1992, 2, 955C; 958C; 959A; 959B; 976A.

<sup>5</sup>Casabuono, A.C., Pomillo, A.B. *Phytochemistry*, **1994**, 35, 479-483.

<sup>6</sup>Castro, O., Lopes, V.J. *Ing. Cienc. Quim*, **1986**, 10, 56-57.

<sup>7</sup>Krebs, H.C.; Duddeck, H.; Mailik, S.; Beil, W.; Rasoanaivo, P.; Andrianarijaona, M. *Z. Naturforsch.* **2004**, 59b, 58-62.

<sup>8</sup>Nakanishi, K.; Berova, N.; Woody, R.W. *Circular Dichroism Principles and Applications*, VHC Publishers, **1994**, p 311.