

CONSTITUINTES QUÍMICOS ISOLADOS DE TRÊS ESPÉCIES DO GÊNERO *SCLEROLOBIUM*

Maria Z. B. Bezerra, Pedro A. Campelo, Maria Iracema L. Machado e Francisco José de Abreu Matos

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica - Universidade Federal do Ceará - Cx. P. 12.200 - 60.021-970 - Fortaleza - CE

Raimundo Braz Filho

Departamento de Química - ICE - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - Cx. P. 74.541 - 23.851-970 - Seropédica - RJ

Recebido em 6/8/93; cópia revisada em 23/11/93

The phytochemical investigation of *Sclerolobium densiflorum* Benth, *S. aureum* Benth. and *S. paniculatum* Vog. led to isolation of one fatty acid, three steroids, four triterpenes lupan type and one isoflavone. The structures of these compounds were established by spectral data as β -sitosterol (1), stigmasterol (2), 3β -O-acetyl-lup-20(29)-en-28-al(3), 3β -O-acetyl-lup-20(29)-en-28-ol(4), betulinic acid (5), 3-O-acetylbetulinic acid (6), lignoceric acid (7), 3β -O-D- β -glucopyranosyl- β -sitosterol (8) and cabreuvin (9).

Keywords: *Sclerolobium densiflorum*; *S. aureum*; *S. paniculatum*; Leguminosae-Caesalpinoideae; steroids; triterpenoids.

INTRODUÇÃO

As plantas do gênero *Sclerolobium*, Leguminosae-Caesalpinoideae¹, têm sido pouco estudadas do ponto de vista químico, existindo apenas uma referência que trata do estudo de uma espécie não identificada visando ao aproveitamento dos seus carboidratos na produção de etanol¹. O presente trabalho descreve o estudo de constituintes químicos da madeira de três espécies deste gênero, *S. densiflorum* Benth., *S. aureum* Benth. e *S. paniculatum* Vog. Estas espécies são árvores encontradas com relativa abundância no Nordeste do Brasil.²

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os constituintes químicos isolados das três espécies de *Sclerolobium* são mostrados na Tabela 1.

A identificação dos esteróides β -sitosterol (1) e estigmasterol (2) na mistura isolada das três espécies baseou-se na análise de dados espectrais, principalmente de RMN ¹H e

RMN ¹³C e na presença dos picos correspondentes aos íons moleculares em *m/z* 414 (17%, M⁺ de 1) e 412 (13%, M⁺ de 2) no espectro de massas da mistura, e dos derivados acetilados 1a e 2a. O espectro de RMN ¹H registrado a 400 MHz (*vide* parte experimental) permitiu reconhecer os sinais comuns aos dois componentes e as características de cada um dos 3-O-acetilderivados.³ As diferenças espectrais restringem-se essencialmente à cadeia lateral pela presença de ligação dupla *E* localizada entre os átomos de carbono 22 e 23 (5,18 dd, J=14,8 e J=7 Hz) e (5,03 dd, J=14,8 e J=7,4 Hz) de 2. As pequenas modificações induzidas nos deslocamentos químicos dos grupos metila 21, 26, 27 e 29, permitiram deduzir a configuração (R ou S)³ do átomo de carbono 24. Os deslocamentos químicos observados no espectro de RMN ¹H (400 MHz) são compatíveis com a configuração 24R para o sitosterol (1) e 24S para o estigmasterol (2)³. A mistura apresentou dados espectrais de RMN ¹³C (totalmente desacoplado e DEPT com $\phi=90^\circ$ e 135°) concordantes com os valores descritos na literatura.^{4,5}

Tabela 1. Constituintes químicos de três espécies de *Sclerolobium*.

	<i>densiflorum</i>	<i>Sclerolobium aureum</i>	<i>paniculatum</i>
Mistura de esteróides			
β -Sitosterol (1) e estigmasterol (2)	+	+	+
Triterpenos tipo lupano			
3β -O-Acetil-lup-20(29)-en-28-al (3)	+	-	-
3β -O-Acetil-lup-20(29)-en-28-ol (4)	+	-	-
Ácido betulínico (5)	+	+	-
3β -O-Acetil-betulínico (6)	-	+	-
Ácido lignocérico (7)	-	+	-
3β -O-D-Glicopiranosil-sitosterol (8)	-	-	+
Isoflavona			
Cabreuvin (9)	-	-	+

A caracterização dos triterpenos pentacíclicos da série lupano (3-6) envolveu os dados espectrais, principalmente de RMN ^1H e E.M.. Os espectros de RMN ^1H destes triterpenos naturais e de derivados (5a e 5b), registrados em solução de CCl_4 (3), CDCl_3 (4, 5a, 5b e 6) e $\text{DMSO}-d_6$ (5) estão de acordo com as informações da literatura.⁶⁻⁸

Os dados fornecidos pelos espectros de massa destes triterpenos 3-6 e dos derivados 5a e 5b contribuíram significativamente para a caracterização destas substâncias, através do pico correspondente a massa molecular (M^+) e da intensidade relativa do pico em m/z 189⁹. Para justificar a presença proeminente de outros picos, além do em m/z 189, nos espectros de massas destas substâncias postulou-se neste trabalho as reações de fragmentação resumidas no Quadro 1.^{9,10} A racionalização mecanística proposta no Quadro 1 baseou-se na formação de intermediários contendo ligação dupla entre os átomos de carbono 8 e 26 (A, $\Delta^{8(26)}$), 13 e 14 (B, Δ^{13}) e 14 e 27 (C, $\Delta^{14(27)}$), postulados como precursores dotados de condições estruturais para favorecer processos de fragmentação por ruptura alílica e por rearranjo de McLafferty. A produção destes intermediários no espectrômetro de massas envolve estados de transição de quatro membros com ruptura da ligação σ entre os carbonos 8 e 14 e rearranjo de hidrogênio do C-16 (A) ou C-13 (B) ou C-27 (C), reações favorecidas pela estereoquímica do anel C (10). O intermediário A fornece o fragmento A-1 por ruptura da ligação alílica que une os carbonos 9 e 11 e A-2 através de rearranjo de McLafferty (migração de H-12 para C-26 e ruptura da ligação entre C-9 e C-11), precursores dos íons de m/z 189 [(A-1)-ROH] e m/z 203 [(A-2)- R_1^+]. O intermediário B produz B-1 por rearranjo de McLafferty (migração de H-9 para o C-14 e ruptura da ligação entre C-11 e C-12), precursor para produzir fragmento iônico de m/z 175 após eliminação de radical R_1 (R_1^+). O intermediário C fornece C-1 por rearranjo de McLafferty (migração de H-11 para o C-27 e ruptura da ligação entre C-12 e C-13), precursor alternativo para produção do fragmento de m/z 175 por expulsão radicalar de R_1 . Estas deduções apoiaram-se também na análise dos dados fornecidos pelos espectros de massa de lupenodióis descritos na literatura.¹¹

PARTE EXPERIMENTAL

Procedimentos experimentais gerais. Os pontos de fusão foram determinados em aparelho Kofler com placa aquecedora e não foram corrigidos. Os espectros IV foram registrados em pastilhas de KBr num espectrômetro Perkin-Elmer. Espectrômetros Varian EM-360 (^1H : 60 MHz) e XL-100 (^1H : 100 MHz; ^{13}C : 25,2 MHz) foram utilizados para obtenção de espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C , usando CCl_4 , CDCl_3 ou $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ como solventes e TMS como referência interna. Os espectros de massas de baixa resolução foram obtidos em aparelhos GC/MS modelos 5992A da Hewlett-Packard e 3300F da Finnigan, operando a 70 eV. Para cromatografia em coluna e em camada delgada usou-se sílica gel Kieselgel da Merck.

Material vegetal. Ramos floríferos e pedaços de troncos de *Sclerolobium paniculatum* foram coletados em Floriano de Jurema (Piauí), de *S. densiflorum* no Campus da Universidade Federal da Paraíba, em João Pessoa, e *S. aureum* na Estação Ecológica de Uruguaiana, Ribeirão Gonçalves, Piauí. As respectivas exsiccatas estão depositadas no Herbário Prisco Bezerra da Universidade Federal do Ceará, sob os números 9049 (*S. aureum*), 7253 (*S. paniculatum*) e 7566 (*S. densiflorum*).

As cascas e a madeira (lenho) de cada espécie foram trabalhadas separadamente.

Extração e isolamento dos constituintes químicos

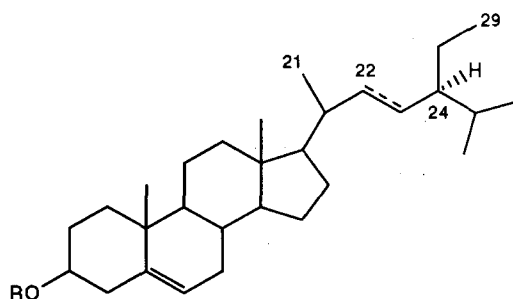
***Sclerolobium densiflorum* Benth.** - O lenho (7 kg) foi extraído, sucessivamente, com benzeno e com acetona, a temperatura ambiente. Após destilação dos solventes obteve-se 6,7 g e 0,39 g de resíduos sólidos, respectivamente. O extrato benzênico (6,7 g) foi cromatografado em coluna de sílica gel (300 g). As frações eluídas com CHCl_3 e $\text{CHCl}_3\text{-Et}_2\text{O}$ (2%) forneceram, após recristalização em MeOH, uma mistura (177 mg) dos esteróides 1 e 2, p.f. 142-147°C. O extrato acetônico forneceu quantidades adicionais (89 mg) da mesma mistura de esteróides. As cascas do tronco (5,8 kg) submetidas a extração com hexano a quente, em aparelho de Soxhlet, forneceu resíduo oleoso amarelo-esverdeado (19 g). Este material foi tratado com MeOH para fornecer uma fração solúvel e o resíduo (13 g), obtido após a destilação do MeOH, foi cromatografado em coluna de sílica gel diversas vezes e submetido a recristalização em MeOH, para separação das substâncias 3, p.f. 147-149°C, 4 (20 mg), p.f. 143-245°C e 5 (178 mg), p.f. 283-158°C. Metilação de 5 com CH_2N_2 forneceu o éster 5a, p.f. 220-222°C. Acetilação de 5a com anidrido acético e piridina forneceu 5b, p.f. 182-184°C.

***Sclerolobium aureum* Benth.** - A casca do tronco (10 kg) deste material foi submetido a tratamento semelhante e forneceu 50 g de material sólido solúvel em benzeno e 358 g de resíduo vermelho escuro, solúvel em acetona. O extrato benzênico foi cromatografado em coluna de sílica gel (250 g). As frações eluídas com benzeno (0,85 g) forneceram ácido n-tetracosanóico (ácido lignocérico) 7, p.f. 74-76°C, após recristalizações em éter de petróleo; as frações eluídas com benzeno (2,5 g), CHCl_3 e $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$ (99:1) forneceram 6, 250 mg, p.f. 267-271°C; as frações eluídas com $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$ 95:5, (22 g) forneceram 5, 500 mg, p.f. 273-279°C, após recromatografia em sílica gel. Do extrato acetônico isolou-se, por processos cromatográficos usuais e recristalizações, a mesma mistura dos esteróides 1 e 2, p.f. 136-140°C, isolada anteriormente de *S. densiflorum*.

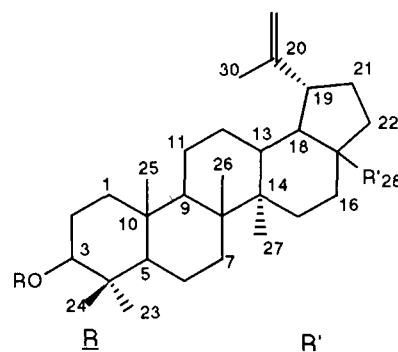
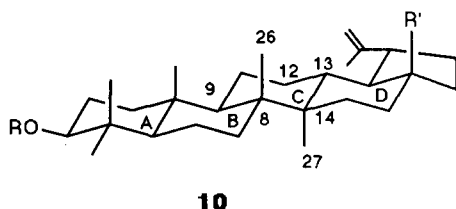
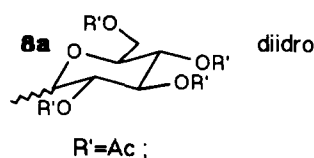
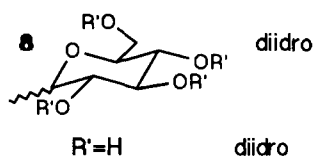
***Sclerolobium paniculatum* Vog.** - A casca do tronco (13 kg) desta espécie tratada de modo análogo forneceu um resíduo escuro (600 g) solúvel em metanol. Este resíduo (400 g) foi misturado com sílica gel para coluna e fracionado por eluição, sucessivamente, com hexano, clorofórmio-éter etílico (1:1) e acetato de etila. O eluato hexânico (4 g) forneceu uma mistura dos esteróides 1 e 2 (2 g), p.f. 136-140°C, após cromatografia em coluna de sílica gel e recristalizações em MeOH. O material (7 g) eluído com clorofórmio-éter etílico (1:1) foi acetilado (anidrido acético e piridina) e o derivado acetilado purificado por cromatografia em coluna de sílica gel, eluída com hexano-acetona (9:1) para fornecer 8a, 50 mg, p.f. 158-162°C. O eluato acetato de etila (13 g) forneceu a substância 9 (49 mg), p.f. 156-160°C, após cromatografia em coluna de sílica gel (175 g) e recristalizações em acetona das frações eluídas com hexano-acetona (8:2).

Mistura de β -sitosterol (1) e estigmasterol (2). P.f. 136-140°C (MeOH). Os dados obtidos dos espectros IV, de RMN ^1H e ^{13}C e massas revelaram-se idênticos aos valores registrados na literatura.^{3-5, 12}

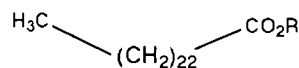
Derivados acetilados (1a+2a). A mistura dos esteróides 1 e 2 (200 mg) foi acetilada com anidrido acético-piridina (4:1) da maneira usual, obtendo-se uma mistura dos esteróides acetilados (1a + 2a, 150 mg), p.f. 126-132°C (MeOH). RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , TMS): δ 5,40 (sl, H-6, 1a + 2a); 5,18 (dd, J=14,8 e J=7,0, H-22 ou H-23, 2a); 5,03 (dd, J=14,8 e J=7,4 Hz, H-22 ou H-23, 2a); 4,59 (m, H-3, 1a + 2a); 2,33 (m, 2H-7, 1a + 2a); 2,03 (s, OAc, 1a + 2a); 1,00 (s, CH_3 -19, 1a + 2a); 1,03 (d, J=6,5 Hz, CH_3 -21, 2a); 0,92 (d, J=6,5 Hz,



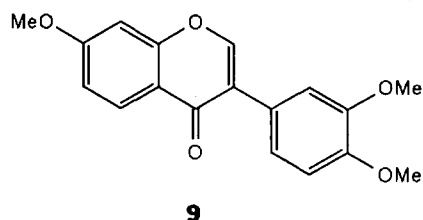
R	ligação 22-23
1 H;	diidro (24R)
1b Ac;	diidro (24R)
2 H;	Δ^{22} (24S)
2a Ac;	Δ^{22} (24S)



R	R'
3 Ac;	CHO
4 Ac;	CH ₂ OH
5 H;	COOH
5a Ac;	COOMe
5b Ac;	COOH



R
7 H
7a Me



CH₃-21, **1a**); 0,82 (d, J=6,5 Hz, CH₃-26, **1a**); 0,83 (d, J=6,5 Hz, CH₃-26, **2a**); 0,81 (d, J=6,8 Hz, CH₃-27, **1a**); 0,78 (d, J=6,8 Hz, CH₃-27, **2a**); 0,83 (d, J=7,2 Hz, CH₃-29, **1a**); 0,82 (t, J=7,2 Hz, CH₃-29, **1a**).

3 β -O-Acetil-lup-20(29)-en-28-al (3). P.f. 147-149°C (MeOH) [Lit⁶ 172-176°C (EtOH)]. Os dados fornecidos por espectros IV, de RMN ¹H e de massa permitiram identificar esta substância quando comparados com os dados registrados na literatura.⁶

3 β -O-Acetil-lup-20(29)-en-28 β -ol (4). P.f. 243-245°C (hexano) [Lit^{6,7} 261-264°C (MeOH)]. A identificação desta substância envolveu as informações fornecidas pelos espectros IV, de RMN ¹H e de massa comparadas com registros de literatura.^{6,7}

Ácido 3 β -hidroxi-lup-20(29)-en-28-oico(ácido betulínico, 5). P.f. 283-285°C (hexano-CHCl₃), 275-278°C (MeOH). **Derivado ester metílico (5a).** Este derivado foi obtido por reação de **5** (200 mg) com CH₂N₂ (solução etérea). O produto foi purificado por cromatografia em coluna de sílica gel, CHCl₃-MeOH (8:2) como eluente, para fornecer **5a** (182 mg), p.f. 220-222°C [Lit^{6,7} 223-224°C (EtOH)]. **Derivado 3 β -O-acetil-**

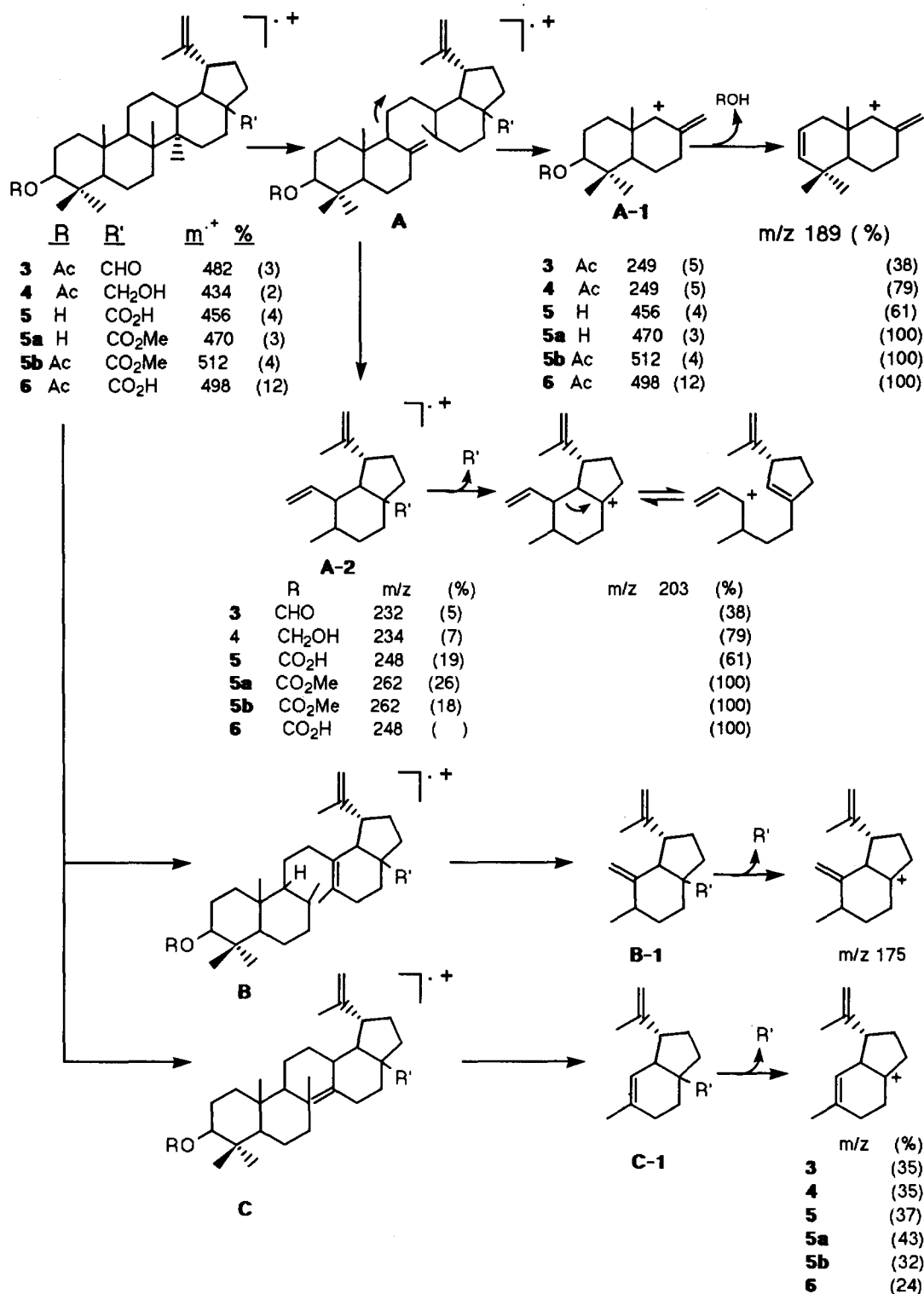
lup-20(29)-en-28-oato de metila (5b). A acetilação de **5a** (60 mg) com piridina-anidrido acético (1:4) forneceu **5b** (63 mg), p.f. 182-184°C [Lit⁶ 196-198°C (MeOH)]. A interpretação dos espectros IV, de RMN ¹H e de massa de **5**, **5a** e **5b** permitiu definir a estrutura da substância natural **5**, assegurando-se a identificação por comparação com dados de literatura.^{6,7}

Lignocerato de metila (7a). Metilação com BF₃/MeOH forneceu o ester metílico do ácido lignocérico (**7a**), p.f. 48-52°C (Lit¹³ 57,8°C), que foi identificado por CGL/EM.

Ácido 3 β -O-acetil-lup-20(29)-en-28-óico (6). P.f. 267-271°C (CHCl₃) [Lit⁶ 287-291°C]. A caracterização desta substância baseou-se nos dados obtidos dos espectros IV, de RMN ¹H e de massa e na comparação com os dados registrados na literatura.⁶

3 β -O- β -D-2',3',4',6'-Tetra-O-acetilglicopiranosilsterol (8a). P.f. 158-162°C [Lit¹⁴ 166-167°C]. RMN ¹H e ¹³C em acordo com dados da literatura.^{14,15}

Cabrevina (9). P.f. 156-160°C (acetona) [Lit¹⁶ 164-165°C (EtOH)]. Todos os dados espectrais revelaram-se compatíveis com a estrutura **9**.



Quadro 1. Interpretação dos picos principais observados nos espectros de massa dos triterpenos lupânicos 3-6, isolados de *S. densiflorum*, *S. aureum* e *S. paniculatum*, e os derivados 5a e 5b. Consideraram-se somente os picos com m/z maior do que 100.

AGRADECIMENTOS

Os autores expressam seus agradecimentos ao Prof. Antonio Jorge Ribeiro, Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais (NPPN) da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pela obten-

ção de espectros de massas, de RMN¹H (100 MHz) e de RMN¹³C (25,2 MHz), e ao Prof. A.G. Fernandes, do Herbário da UFC, pela identificação das espécies. Este trabalho recebeu o apoio financeiro do CNPq, CAPES e FINEP, além de bolsas de pós-graduação (CAPES e CNPq) e de pesquisa (CNPq).

REFERÊNCIAS

1. Reicher, F.; Odebrecht, S.; Correa, J.B.C.; *Acta Amazonica*, (1978), **8**, 471.
2. Braga, R.; *Plantas do Nordeste, Especialmente do Ceará* (3a. Edição), Escola Superior de Agricultura de Mossoró, Mossoró, Rio Grande do Norte (1976).
3. Rubinstein, I.; Goad, L.J.; Clague, A.D.H.; Mulheirn, L.J.; *Phytochemistry*, (1976), **15**, 195.
4. Chaurasia, N.; Wichtl, M.; *J.Nat.Prod.*, (1987), **50**, 881.
5. Braz-Filho, R.; Gottlieb, H.E.; Mourão, A.P.; Miranda, C.A.S.; *An. Acad. Brasil. Cienc.*, (1986), **58**, 363.
6. Kircher, H.W.; *Phytochemistry*, (1980), **19**, 2707.
7. Awsthi, Y.C.; Mitra, C.R.; *Phytochemistry*, (1968), **7**, 637.
8. Halsall, T.G.; Aplin, R.T.; *Prog.Chem.Org.Nat.Prod.*, (1964), **22**, 153.
9. Ogunkoya, L.; *Phytochemistry*, (1981), **20**, 121.
10. Budzikiewicz, H.; Wilson, J.M.; Djerassi, C.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1963), **85**, 3688.
11. Kuniar, N.S.; Muthukuda, P.M.; Wazeer, M.I.M.; *Phytochemistry*, (1985), **24**, 1337.
12. Goulart, M.O.F.; Sant'Ana, A.E.G.; Lima, R.A. de; Calvalcante, S.H.; Carvalho, M.G. de; Braz-Filho, R.; *Quím. Nova*, (1993), **16**, 95.
13. Buckingham, J.; Donaghy, S.M. (editors); *Dictionary of Organic Compunds* (5th. Edition), Chapman and Hall; New York (1982).
14. Dutra, N.N.; Alves, H. de M.; Carvalho, M.G. de; Braz-Filho, R.; *Quím. Nova*, (1992), **15**, 10.
15. Guevara, A.P.; Lim-Sylianco, C.Y.; Dayrit, F.M.; Finch, P.; *Phytochemistry*, (1989), **28**, 1721.
16. Gottlieb, O.R.; Magalhães, M.T.; *Anais Assoc. Brasil. Quim.*, (1959), **18**, 89.