

RESUMO

As antraquinonas crisofanol, fisciona, emodina e os triterpenos conhecidos como ácido oleânico e a lactona do ácido diidromacaerínico foram isolados do extrato metanólico das cascas do caule de *Vatairea guianensis* Aubl., (Fabaceae). A ocorrência das fisciona e da forma lactônica do ácido diidromacaerínico no gênero *Vatairea* não havia ainda sido descrita na literatura.

INTRODUÇÃO

A população da região do médio e baixo Amazonas utiliza as favas de espécies do gênero *Vatairea*, principalmente as de *V. guianensis*, contra diversos tipos de micoses superficiais sob a forma de tintura alcoólica ou por aplicação direta de suas "amêndoas" maceradas. As cascas do caule e das raízes também são utilizadas pela população contra fungos dermatófitos, durante o período em que estas plantas não estão na fase de frutificação. A literatura registra apenas dois trabalhos sobre o estudo químico do gênero *Vatairea*. Formiga, *et al.*, 1975, relata o isolamento de crisofanol, emodina, formononetina, (2s)-7-hidroxi-flavanona, sitosterol e estigmasterol, a partir do extrato benzênico do tronco de *Vatairea heteroptera* (Fr. Allem.), além de verificar a ocorrência de crisofanol nos extratos benzênicos de *V. guianensis* Aubl., *V. macrocarpa* (Benth) Ducke e de *V. paraensis* Ducke. Simatupang *et al.*, 1967, descreve a ocorrência do ácido 9-antronacrisofânico, 9-antronafisciona e 10-antronafisciona no cerne de *V. guianensis* Aubl., e supõe que estas substâncias sejam as responsáveis pelas propriedades irritantes à pele das pessoas que manuseavam a madeira importada pela Alemanha dos países latinoamericanos.

MATERIAL E MÉTODOS

Um espécimen em fase de frutificação, coletado na Ilha do Marapatã, foi identificado pelo Dr. W. A. Rodrigues e registrado no herbário do Departamento de Botânica do INPA sob o número 125.985. As cascas do caule secas e moídas (3,5 kg) foram extraídas

(*) Auxílio financeiro CNPq/SDC.

(**) Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia - INPA, Manaus - AM.

em aparelho tipo soxhlet de aço inoxidável fornecendo 429,5 g de extrato etanólico, correspondente a 12,3% de rendimento. Parte deste (139,6 g), foi submetido a fracionamento cromatográfico em coluna de sílica eluída com hexano, benzeno, benzeno/metanol (9:1) e metanol, obtendo-se respectivamente 0,07 g; 5,50 g; 4,30 g e 34,02 g de extratos.

A fração hexânica 0,07 g forneceu um óleo amarelo constituído principalmente de substâncias alifáticas.

Parte da fração benzênica (2,36 g), foi fracionada cromatograficamente em coluna de sílica gel eluída com éter de petróleo, éter de petróleo/benzeno 1:1, benzeno, benzeno/metanol 95:5 e metanol, permitindo o isolamento e purificação de 3 (três) substâncias antraquinônicas, conhecidas como crisofanol (450 mg), fisciona (237 mg) e emodina (28 mg) além do triterpeno, conhecido como lactona do ácido diidromacaerínico (38 mg).

A fração obtida em benzeno/metanol 9:1 (4,30 g), foi ressuspendida em metanol à quente, ocorrendo precipitação de um sólido branco que, removido por filtração seguido de tratamento cromatográfico e de cristalização, permitiu o isolamento do ácido oleanólico (1,71 g).

Da fração metanólica não foi possível isolar nenhuma substância em estado de pureza, mesmo após tentativa de metilação, acetilação e hidrólise.

As substâncias isoladas, foram identificadas por comparação dos dados espectrométricos e de ponto de fusão com os registrados na literatura: crisofanol (Simatupang *et al.*, 1961), emodina (Piattelli, *et al.*, 1968), fisciona (Subramanian *et al.*, 1972), ácido oleanólico (Wolter Filho, 1986) e a lactona do ácido diidromacaerínico (Budzikiewicz, *et al.*, 1963).

Derivado acetilado da fisciona

A 1,8-di-acetoxifisciona foi obtida quantitativamente por acetilação da fisciona através da metodologia utilizada por Hanumaiah, *et al.*, 1985, fornecendo cristais amarelos em metanol à quente. P.F., 178-180° UV λ^{EtOH} 212,266,352 nm (ϵ resp. 38.000, 50.100 e 9.200). $IV \nu_{max}^{KBr}$ 1790, 1695 e 1600 cm^{-1} . RMN^1H ($CDCl_3$, δ , 60MHz) 7,71 (s, H-5), 7,43 (d, J 2,5Hz, H-4), 7,01 (d, J 2,5Hz, H-2), 6,70 (s, H-7), 3,89 (s, OCH_3), 2,43 (s, $C-CH_3$) e 2,38 (s, 2 $COCH_3$), EM m/z (int. rel.) 368 M^+ . (9) e 326 (100).

DISCUSSÃO

Em trabalhos anteriores sobre o estudo químico de espécies do gênero *Vatairea*, somente as antraquinonas emodina, formonometina e crisofanol haviam sido relatadas. Neste estudo além das antraquinonas citadas, Fisciona foi isolada como um dos principais constituintes o que complementa a seqüência biossintética dessas substâncias, através da oxidação e metilação da cadeia lateral. Da mesma forma, a lactona do ácido diidromacaerínico está sendo descrita pela primeira vez no gênero.

No que se refere às propriedades irritantes da madeira de *V. guianensis* Aubl., devido a presença de antronas, verificou-se no estudo químico das cascas do caule apenas a

presença de antraquinonas, talvez pela própria susceptibilidade aos fatores oxidantes ambientais. Da mesma forma, nenhum efeito de sensibilidade ou de irritação foi observado, até então, em pessoas que utilizam essa parte da planta contra os mais diversos tipos de fungos dermatófitos.

SUMMARY

The methanolic extracts from the bark of *Vatairea guianensis* Aubl. (Fabaceae) yielded physcion, emodin, chrysophanol, oleoanolic acid and dihydromachaerinic acid lactone. The latter substance and the physcion are registered here for the first time in the genus.

Referências bibliográficas

- Budzikiewicz, H.; Wilson, J. M. R.; Djerassi, C. - 1963. Mass Spectrometry in Structural and Stereochemical Problems. XXXII. Pentacyclic Triterpenes. *J. Amer. Chem Soc.*, 85: 3688.
- Formiga, M. D.; Gottlieb, O. R.; Mendes, P. H.; Koketsu, M.; Almeida, M. E. L.; Pereira, M. O. S.; Magalhães, M. T. - 1975. Constituents of Brazilian Leguminosae. *Phytochemistry*, 14:828.
- Hanumaiah, T.; Marshall, D. S.; Kao, B. K.; Rao, J. U. M.; Rao, K. V. J.; Thonson, R.H. - 1985. Naptithoquinone-Lactones and Extended Quinones from *Ventilago calyculata*. *Phytochemistry*, 11:2669.
- Piattelli, M. & Nicola, M. G. - 1968. Antraquinone Pigments from *Xanthoria parietina* (L). *Phytochemistry*, 7:1183.
- Simatupang, M. H.; Dietrichs, H. H.; Gottwald, H. - 1967. Über die hautreizenden Stoffe in *Vatairea guianensis* Aubl. *Holsforschung*, 21:89.
- Subramanian, S. S.; Nair, A. G. R. - 1972. Myricetin and Muricetin-3-O-L-Rhamnoside from the leaves of *Madhuca indica* and *Achras sapota*. *Phytochemistry*, 11:3090.
- Wolter, Filho, W. - 1986. *Química e Quimiotaxonomia do Gênero Rhabdodendron*. Tese de Doutorado, USP-SP. 104 p.

(Aceito para publicação em 21.10.1988)