

# BRACHYRACHISINA: ISOFLAVONA INÉDITA DE *Swartzia* (LEGUMINOSAE)

Cesar Sáenz SANCHEZ<sup>1</sup>, Arnaldo F. Imbiriba da ROCHA<sup>1</sup>, M. L. Belém PINHEIRO<sup>1</sup>, Carlos H. S. ANDRADE<sup>1</sup>, Francisco José Queiroz MONTE<sup>2</sup>

**RESUMO** — Dos extratos benzênico e clorofórmico da madeira de *Swartzia brachyrachis* Harms var. *brachyrachis* foram isolados, por métodos cromatográficos, uma isoflavona inédita (7,4'-diidroxí-5,3',5'-trimetoxi-6-metilisoflavona), denominada brachyrachisina, e um glicosídeo (3-O-β-D-glicopiranosilistosterol). As estruturas foram elucidadas através de análises espectroscópicas.

**Palavras-chave:** *Swartzia*; 3-O-β-D-glicopiranosilistosterol; brachyrachisina; 7,4'-diidroxí-5,3',5'-trimetoxi-6-metilisoflavona.

## Brachyrachisine: a New Isoflavone from *Swartzia* (Leguminosae)

**ABSTRACT** — From the wood benzene and chloroform extracts of *Swartzia brachyrachis* Harms var. *brachyrachis* were isolated, by chromatograph methods, an undocumented isoflavone (7,4'-dihydroxy-5,3',5'-trimethoxy-6-methylisoflavone) named brachyrachisine and a glucoside (3-O-β-D-glucopyranosylisosterol). The structures were elucidated by spectroscopic analysis.

**Key words:** *Swartzia*; 3-O-β-D-glucopyranosylisosterol; brachyrachisine; 7,4'-dihydroxy-5,3',5'-trimethoxy-6-methylisoflavone.

## INTRODUÇÃO

O gênero *Swartzia* é constituído de 137 espécies, duas ocorrem na África e as demais na América. A Amazônia é o seu centro de dispersão, espalhando-se ao longo da bacia do Rio Amazonas, desde sua nascente no Peru até o litoral brasileiro, atingindo o sul da Venezuela e da Guiana e a parte ocidental da Colômbia. A espécie *Swartzia brachyrachis* Harms var. *brachyrachis* distribui-se nos estados do Amazonas, Pará e Amapá (Cowan, 1967). Vários representantes do gênero são utilizados na etnomedicina, especialmente como analgésicos e no tratamento de afecções hepáticas (Schultes, 1979). Dada a marcante presença de isoflavonóides entre os constituintes químicos do táxon, particularmente pterocarpanos, e as atividades biológicas

relatadas para as cabenegrinas (Nakagawa, 1982), seu estudo tem merecido atenção pela possibilidade de apresentar substâncias com ação contra veneno de cobra.

O extrato benzênico levou ao isolamento da isoflavona inédita 7,4'-diidroxí-5,3',5'-trimetoxi-6-metilisoflavona 1, denominada brachyrachisina, e do glicosídeo 3-O-β-D-glicopiranosilistosterol 2, anteriormente reportado na literatura (Macari, 1990) e também isolado do extrato clorofórmico.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os extratos orgânicos foram preparados a partir de material botânico seco e pulverizado, através de maceração sucessiva com benzeno e clorofórmio, à temperatura ambiente.

<sup>1</sup> Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade do Amazonas- Av. General Rodrigo Otávio Jordão Ramos, 3000- Manaus (AM)-CEP-69 070 000

<sup>2</sup> Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Centro de Ciências – Universidade Federal do Ceará- Campus do Pici- Fortaleza (CE) – CEP 60 021 970.

A separação/purificação dos fitoconstituintes foi realizada em colunas cromatográficas de sílica gel. O composto 1, isolado como um sólido cristalino esbranquiçado, foi inicialmente identificado como um isoflavonóide através de sinais característicos observados nos espectros de RMN  $^1\text{H}$ , em  $\delta_{\text{H}}$  7,74 (s, 1H, H-2) (Wong, 1975) e de RMN  $^{13}\text{C}$ , em  $\delta_{\text{C}}$  153,9 (C-2) (Agrawal & Bansal, 1989). O esqueleto isoflavônico foi ratificado pelos espectros nas regiões do UV  $\lambda_{\text{max}}$  nm (log  $\epsilon$ ): 353,9 (0,652), 290,7 (0,168) e 224,4 (0,729) (Mabry, 1970) e IV  $\nu_{\text{max}}$   $\text{KBr cm}^{-1}$ : *inter al* 1725 (C=O), 1624, 1561, 1498, 1470 (sistema aromático). A presença de três grupos metoxila e dois grupos acetoxila foi revelada, no espectro de RMN  $^1\text{H}$  do derivado acetilado 1a, pelos sinais em  $\delta_{\text{H}}$  4,02 (s, 3H),  $\delta_{\text{H}}$  3,90 (s, 6H) e  $\delta_{\text{H}}$  2,39 (s, 3H),  $\delta_{\text{H}}$  2,34 (s, 3H), respectivamente, e no espectro de massas, pelas sucessivas perdas de aldeído fórmico e ceteno. A ausência de função hidroxila quelada em C-5 e de sistema *orto*-diidroxilado, para o composto 1, foi indicada pela não alteração do seu espectro no UV, em presença de  $\text{AlCl}_3$ . O deslocamento da banda II, em presença de  $\text{NaOAc}$ , sugeriu o posicionamento de uma hidroxila em C-7. Neste ponto, por considerações biogénéticas, foi permitido localizar um grupo metoxila em C-5. Por outro lado, a equivalência dos dois grupos metoxila ( $\delta_{\text{H}}$  3,90, s, 6H) indicou a posição C-4' para a outra hidroxila, ficando as alternativas C-2'/C-6' ou C-3'/C-5' para as duas metoxilas simetricamente distribuídas.

O singlete em  $\delta_{\text{H}}$  7,26 (2H) foi correlacionado a H-2' e H-6' (Mabry, 1970) e assim definido o padrão de substituição do anel B. Esta dedução está apoiada pela presença do fragmento em m/z 358 (pico base, resultante da perda de 84 daltons, correspondendo a eliminação de duas moléculas de ceteno), registrado no espectro de massas de 1a. Com base na análise de espectros de RMN  $^1\text{H}$  de sistemas análogos registrados na literatura (Mabry, 1970), o singlete em  $\delta_{\text{H}}$  2,33 (3H) foi atribuído a um grupo metila localizado em C-6. Finalmente, o terceiro singlete de hidrogênio aromático, observado em  $\delta_{\text{H}}$  6,64 (1H) foi correlacionado ao H-8 (Mabry, 1970), sendo o sinal em campo relativamente alto, justificado pela localização deste hidrogênio em um sistema 5,7,9-trioxigenado. Estes dados definiram a estrutura 1 para a isoflavona inédita, denominada brachyrachisina. O glicosídeo, isolado de ambos os extratos (benzênico e clorofórmico) e identificado sob forma de acetato, foi caracterizado como 3-O- $\beta$ -D-glicopiranosilsterol por comparação de seus dados espectrométricos, principalmente de RMN  $^{13}\text{C}$ , com os da literatura (Macari, 1990).

## MATERIAL E MÉTODOS

*Geral* - Os espectros no UV foram realizados em espectrômetro Perkin Elmer, Lambda 11, usando metanol como solvente. Os espectros no IV foram registrados em aparelho Perkin Elmer, modelo Spectrum 2000 /FT-IR, utilizando pastilhas de KBr. Os espectros de massa foram obtidos em



aparelho Finningan 3.200, operando a 70 eV. Os espectros de RMN <sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C foram registrados em um espectrômetro Varian, modelo VXR-360, respectivamente a 200 e 50,3 MHz, usando CDCl<sub>3</sub> como solvente e TMS como padrão.

*Planta* - O material botânico de *S.brachyrachis* Harms var. *brachyrachis* foi coletado em outubro de 1994, na reserva florestal Ducke/Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA), Km 27 da estrada Manaus-Itacoatiara e está registrado no herbário do INPA - Manaus, sob o N° 15.455.

*Isolamento e purificação dos constituintes* - 2440 g de madeira da planta seca e moída foram macerados, sucessivamente, com benzeno e clorofórmio. O extrato benzênico (3,2g) foi cromatografado em uma coluna de sílica gel, utilizando como eluentes, hexano, acetato de etila e metanol. A fração acetato de etila forneceu dois sólidos, rotulados como Fr-13 e Fr-17. Após lavagem com hexano, Fr-13 foi dissolvido em clorofórmio e deixado na geladeira durante uma noite. O precipitado gerado foi centrifugado e lavado com benzeno, resultando o sólido cristalino esbranquiçado 1. Uma porção de 1 foi acetilada com piridina/ anidrido acético, sendo obtido 1a. A Fr.17 foi recristalizada em metanol, fornecendo o sólido 2, que acetilado gerou 2a. O extrato clorofórmico foi submetido a fracionamento cromatográfico semelhante ao anteriormente citado. Das frações eluídas com acetato de etila obteve-se um sólido que recristalizado em metanol forneceu 2, também isolado do extrato benzênico.

*Dados espectrométricos*: 7,4'-

diidroxí-5,3',5'-trimetoxi-6-metilsoflavona (1)- UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ): 353,9 (0,652), 290,7 (0,168) e 224,4 (0,729). IV  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: *inter al* 1725, 1624, 1561, 1498 1470 cm<sup>-1</sup>. 4'-diacetoxi-5,3',5'-trimetoxi-6-metilsoflavona (1a)- EM, m/z (%): 442 [M<sup>+</sup>] (39), 412 (15), 400 (25), 370 (13) 358 (100), 343 (28), 328 (48) 313 (23). RMN<sup>1</sup>H: 7,74 (s, 1H, H-2), 7,26 (s, 2H, H-2'e H-6'), 6,64 (s, 1H, H-8), 4,02 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3,90 (s, 6H, 2CH<sub>3</sub>O), 2,39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO), 2,34 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO), 2,33 (s, CH<sub>3</sub>). RMN<sup>13</sup>C-169,2, (CH<sub>3</sub>C=O), 168,5 (CH<sub>3</sub>C=O), 155,0, 153,9 (C-2), 151,0, 136,4, 115,0, 114,8, 97,1, 96,2 (aromáticos), 62,5 (CH<sub>3</sub>O), 56,6 (CH<sub>3</sub>O), 56,4(CH<sub>3</sub>O), 29,7 (CH<sub>3</sub>CO), 20,6 (CH<sub>3</sub>).

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES pela bolsa de mestrado concedida a Cesar Sáenz Sanchez.

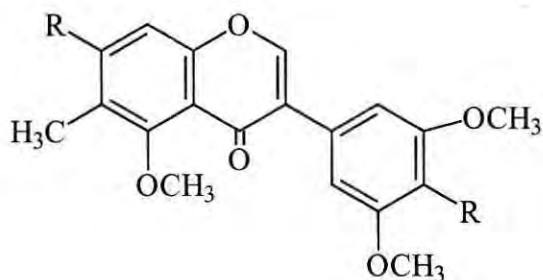
## Bibliografia Citada

- Agrawal, P. K.; Bansal, M.C. 1989. Carbon-13 NMR of Flavonoids In: Agrawal, P.K. (ed). *Studies in Organic Chemistry*: vol.39, Ed. Elseier Science Publishers, Amsterdam, p 192.
- Cowan, R.S. 1967. Swartzia (Leguminosae, Caesalpinoideae, Swartzieae). *Flora Neotrópica, Monograph No.1*. Hafner Publishing Company, New York, London. 228p.
- Mabry, T. J.; Markham, K.R.; Thomas, M. B. 1970. *The Systematic Identification of Flavonoids*, Springer-Verlag, New York., Heidelberg, Berlin. 354p.
- Macari, P.A.; Emerenciano, V.de.P.; Ferreira, Z.M.G.S. 1990. Identificação dos triterpenos de *Micconia Albicans* Triana, através da análise por microcomputador. *Química Nova* 13 (4): 260-262.
- Nakagawa M.; Nakanishi, K. 1982. Structures

of cabenegrines A-I and A-II. Potent antsnake venoms. *Tetrahedron Letters* 10 (38): 3855-3858.

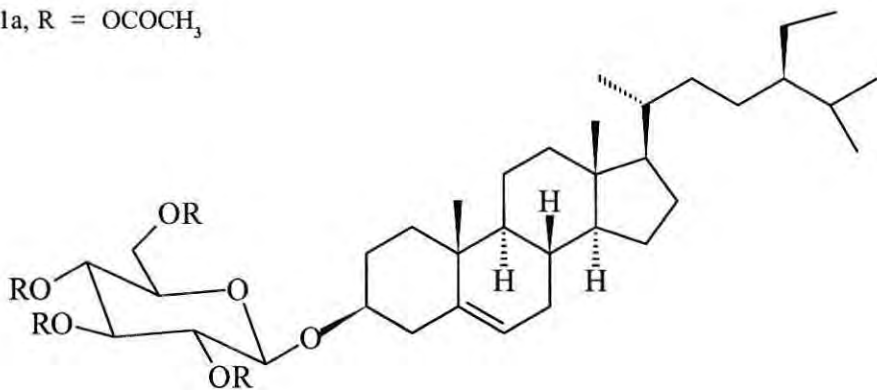
Wong, E. 1975. In *The Flavonoids*, Eds. Harborny, J.B., Mabry, T.J., Mabry, H., Academic Press, New York. p.746.

Schultes, R.E. 1979. De Plantis Toxicariis e Mundo Novo tropicale commentationes, XX Medicinal and toxic uses of Swartzia in the northwest Amazon. *Journal of Ethnopharmacology*, 1(1): 79-87.



1, R= OH

1a, R = OCOCH<sub>3</sub>



2, R= H

2 a, R= COCH<sub>3</sub>

Acceto para publicação em 19.05.99