

TRITERPENOS E FERULATOS DE ALQUILA DE *Maprounea guianensis*

Juceni P. David\*

Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, 40170-290 Salvador - BA

Marilena Meira e Jorge M. David

Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 40170-290 Salvador - BA

Maria Lenise da S. Guedes

Instituto de Biologia, Universidade Federal da Bahia, 40170-290 Salvador - BA

Recebido em 20/3/03; aceito em 13/6/03

TRITERPENES AND ALKYL FERULATES FROM *MAPROUNEA*. This work describes the phytochemical study of hexane extracts from the stem of *Maprounea guianensis*. Besides 3-oxo-21 $\alpha$ -*H*-hop-22(29)-en (moretenone),  $\beta$ -sitosterol, lupenone and lupeol, a mixture of dodecosyl, tetracosyl, hexacosyl, octacosyl and triacontyl ferulates was also isolated, as well as 3- $\beta$ -acetoxylup-20(29)-en-28-oic acid, 3 $\beta$ -*O*-*trans-p*-coumaroyl-lup-20(29)-en-28-oic acid and 3 $\beta$ -*O*-*trans-p*-coumaroyl-urs-12-en-28-oic acid. The structures of these compounds were established by spectroscopic analysis.

Keywords: *Maprounea guianensis*; triterpenes; alkyl ferulates.

## INTRODUÇÃO

*Maprounea guianensis* Aublet é uma árvore pertencente à família Euphorbiaceae, que consiste de 290 gêneros e 7500 espécies distribuídas nas regiões tropicais e temperadas do globo, concentrando-se principalmente na África e América tropical<sup>1</sup>. A família Euphorbiaceae consiste de plantas dicotiledôneas, ervas, arbustos e árvores, algumas suculentas semelhantes a cactos, que são caracterizadas freqüentemente pela ocorrência de seiva leitosa geralmente tóxica<sup>1</sup>. Entre as espécies mais conhecidas desta família encontram-se quebra-pedra, aveloz, mandioca, mamona e seringueira<sup>2</sup>.

O estudo do gênero *Maprounea* tem despertado o interesse dos pesquisadores devido às atividades biológicas de suas espécies. Por exemplo, tem sido atribuída potente atividade anti-HIV e anti-tumoral à espécie *M. africana*<sup>3</sup>. Este gênero é pouco representado no Brasil, não se podendo afirmar se este contribui com uma ou duas espécies no país, haja vista que a identificação botânica da espécie *M. guianensis* tem levantado controvérsias, sendo que alguns autores a identificam como sendo *M. brasiliensis*<sup>4</sup>. Deste modo, o estudo fitoquímico com as espécies do gênero tem grande importância quimiosistemática. O estudo anteriormente realizado com o caule de *M. guianensis* coletada em Demerara - Georgetown (Guiana) relata o isolamento de 3-oxo-21 $\beta$ -*H*-hop-22(29)-eno (moretenona) e ácido 3-acetilauritólico<sup>5</sup>. Este trabalho descreve o isolamento e elucidção estrutural de metabólitos secundários presentes no extrato hexânico do caule desta espécie, em comparação com os resultados previamente reportados. Deste extrato, além de 3-oxo-21 $\alpha$ -*H*-hop-22(29)-eno ou moretenona (**1**),  $\beta$ -sitosterol, lupenona e lupeol foi isolada a mistura dos *E*-ferulatos de dodecosila (**2**), tetracosila (**3**), hexacosila (**4**), octacosila (**5**), triacontila (**6**), bem como os ácidos 3- $\beta$ -acetoxi-lup-20(29)-eno-28-óico (**7**), 3 $\beta$ -*O*-*trans-p*-cumaroyl-lup-20(29)-eno-28-óico (**8**) e 3 $\beta$ -*O*-*trans-p*-cumaroyl-urs-12-eno-28-óico (**9**). A identificação estrutural destas substâncias foi realizada por meio da análise de dados espectrométricos de EMIE e RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C (PND e DEPT).

## PARTE EXPERIMENTAL

Os espectros de RMN foram obtidos em espectrômetro Gemini 300 da Varian, sendo utilizado o sinal do solvente como referencial interno. Os espectros de massas foram obtidos por meio de injeção direta no detector de massas da HP modelo 5973.

Os caules de *Maprounea guianensis* foram coletados na restinga do Parque Metropolitano da Lagoa do Abaeté (Salvador, BA). A identificação da espécie foi realizada e uma exsicata desta foi depositada sob número 041211 no Herbário Alexandre Leal Costa, do Instituto de Biologia da UFBA. Para avaliação da citotoxicidade, tanto dos extratos brutos quanto das substâncias isoladas, foi utilizado o teste de letalidade de *Artemia salina*<sup>6</sup>.

## Isolamento dos constituintes

Os caules foram secos e moídos, sendo a seguir macerados com MeOH. O extrato metanólico do caule foi então submetido a sucessivas partições entre hexano:MeOH/H<sub>2</sub>O (9:1), CHCl<sub>3</sub>:MeOH/H<sub>2</sub>O (6:4) e AcOEt:H<sub>2</sub>O (6:4).

O extrato hexânico obtido (8,68 g) foi submetido a CC de sílica gel, usando como sistema de solvente hexano:AcOEt em ordem crescente de polaridade e as frações obtidas foram, então, purificadas como descrito a seguir. A fração eluída em hexano:AcOEt (9:1) foi submetida a nova CC sob sílica gel (40-60  $\mu$ m) utilizando como eluente CHCl<sub>3</sub> que, a seguir, foi purificada por recristalização em hexano. A parte insolúvel foi identificada como 3-oxo-21 $\alpha$ -*H*-hop-22(29)-eno (**1**, 265,0 mg). A fração da CC inicial eluída em hexano:AcOEt (8:2) foi submetida a CC sob sílica gel (40-60  $\mu$ m) utilizando como eluentes CHCl<sub>3</sub>:AcOEt (99:1). Deste modo, obteve-se o ácido 3- $\beta$ -acetoxi-lup-20(29)-eno-28-óico (**7**, 11,8 mg). A fração (CC inicial) eluída em hexano:AcOEt (6:4) foi submetida a CC sob sílica gel (40-60  $\mu$ m) utilizando como eluente hexano:AcOEt (7:3), seguida de purificação por CCDP desenvolvida com CHCl<sub>3</sub>:AcOEt (95:5), fornecendo o ácido 3 $\beta$ -*O*-*trans-p*-cumaroyl-lup-20(29)-eno-28-óico (**8**, 21,7 mg) e o ácido 3 $\beta$ -*O*-*trans-p*-cumaroyl-urs-12-eno-28-óico (**9**, 27,6 mg). Enquanto que a mistura de ferulatos (**2** - **6**) foi obtida a partir de quatro CC sucessivas em SiO<sub>2</sub> usando como eluente em cada coluna,

\*e-mail: juceni@ufba.br

hexano/AcOEt (6:4), CHCl<sub>3</sub>/AcOEt (99:1), hexano/AcOEt (8:2) e hexano:AcOEt (9:1), respectivamente.

#### Dados físicos das substâncias isoladas

3-Oxo-21 $\alpha$ -H-hop-22(29)-eno (**1**), C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O. EM *m/z* (int. rel.): 424 (24), 205 (29), 189 (100), 190 (22), 191 (13), 149 (12), 148 (14), 147 (18), 123 (14), 121 (22), 120 (8), 119 (17), 109 (20), 108 (9), 107 (27), 105 (17), 95 (30), 93 (28), 91 (16), 69 (20), 68 (15), 67 (25), 55 (28). RMN <sup>1</sup>H [300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  (ppm), multiplicidade, J (Hz)]:  $\delta$  2,41 (*m*, H-2), 1,05 (*s*, Me-23), 0,93 (*s*, Me-24), 1,00 (*s*, Me-25 e Me-26), 0,91 (*s*, Me-27), 0,67 (*s*, Me-28), 4,65 (*d*, H-29a, J=1,1 Hz), 4,67 (*d*, H-29 b, J= 1,1 Hz), 1,65 (*s*, Me-30). Dados de RMN <sup>13</sup>C (Tabela 1).

Mistura dos *E*-ferulatos de dodecosila (**2**), tetracosila (**3**), hexacosila (**4**), octacosila (**5**), triacontila (**6**). EM *m/z*: 502 (C<sub>32</sub>H<sub>54</sub>O<sub>4</sub>), 530 (C<sub>34</sub>H<sub>58</sub>O<sub>4</sub>), 558 (C<sub>36</sub>H<sub>62</sub>O<sub>4</sub>), 586 (C<sub>38</sub>H<sub>66</sub>O<sub>4</sub>) e 614 (C<sub>40</sub>H<sub>70</sub>O<sub>4</sub>). Dados de RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C comparados com os encontrados na literatura<sup>7,8</sup>. RMN <sup>1</sup>H [300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  (ppm), multiplicidade, J (Hz)]:  $\delta$  0,89 (H<sub>3</sub>C, *t*, 7,0), 1,27 (*n-1*, *m*), 1,27 (H-4'a, *n-2*, *m*), 1,59 (H-2' e H-3', *m*), 3,94 (H<sub>3</sub>CO, *s*), 4,20 (H-1', *t*, 6,8), 6,31 (H-8, *d*, 15,9), 6,93 (H-5, *d*, 8,2), 7,05 (H-2, *d*, 1,8), 7,08 (H-6, *dd*, 1,8; 8,1), 7,62 (H-7, *d*, 15,9). RMN <sup>13</sup>C [75 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  (ppm)]:  $\delta$  127,09 (C-1), 109,33 (C-2), 147,91 (C-3), 146,76 (C-4), 114,69 (C-5), 123,00 (C-6), 144,57 (C-7), 115,74 (C-8), 167,32 (C-9), 55,93 (H<sub>3</sub>CO), 64,59 (C-1'), 31,91 (C-2'), 25,98 (C-3'), 26,0 - 29,67 (*n-3*), 31,91 (*n-2'*), 22,66 (*n-1'*), 14,07 (H<sub>3</sub>C').

Ácido 3- $\beta$ -acetoxi-lup-20(29)-eno-28-óico (**7**), C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>. EM *m/z* (int. rel.): 498 (3), 482 (2), 452 (3), 438 (24), 423 (12), 395 (15), 248 (23), 234 (16), 203 (26), 189 (100), 190 (44), 191 (26), 175 (27). RMN <sup>1</sup>H [300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  (ppm), multiplicidade, J (Hz)]:  $\delta$  4,49 (*dd*, J=9,7 e 5,9 Hz, H-3), 2,06 (*s*, H<sub>3</sub>CCOO), 0,98 (*s*, Me-23), 0,94 (*s*, Me-24), 0,86 (*s*, Me-25), 0,85 (*s*, Me-26), 0,84 (*s*, Me-27), 4,75 (*d*, H-29a), 4,62 (*d*, H-29b), 1,71 (*s*, Me-30). Dados de RMN <sup>13</sup>C (Tabela 1).

Ácido 3 $\beta$ -O-*trans-p*-cumaroil-lup-20(29)-eno-28-óico (**8**), C<sub>39</sub>H<sub>54</sub>O<sub>5</sub>. EM *m/z* (int. rel.): 602 (2), 438 (14), 439 (6), 395 (12), 248 (33), 203 (20), 191 (22), 190 (30), 189 (38), 187 (18), 175 (13), 164 (20), 163 (13), 147 (100), 136 (13), 135 (12), 133 (17), 121 (27), 120 (10), 119 (23), 107 (18), 93 (16), 91 (14), 83 (11), 81 (17), 71 (10), 69 (22), 57 (14), 55 (21). RMN <sup>1</sup>H [300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  (ppm), multiplicidade, J (Hz)]:  $\delta$  7,43 (*d*, J=9 Hz, H-2' e H-6'), 6,85 (*d*, J=9 Hz, H-3' e H-5'), 7,61 (*d*, J=15,9 Hz, H-7'), 6,30 (*d*, J=15,9 Hz, H-8'), 4,15 (*m*, H-3), 4,75 (*sl*, H-29a), 4,62 (*sl*, H-29b), 1,72 (*s*, Me-30), 0,99 (*s*, Me-23), 0,95 (*s*, Me-24), 0,92 (*s*, Me-25), 0,89 (*s*, Me-26), 0,88 (*s*, Me-27). Dados de RMN <sup>13</sup>C (Tabela 1).

Ácido 3 $\beta$ -O-*trans-p*-cumaroil-urs-12-eno-28-óico (**9**), C<sub>39</sub>H<sub>54</sub>O<sub>5</sub>. EM *m/z* (int. rel.): 602 (2), 438 (6), 395 (1), 248 (100), 249 (20), 219 (13), 203 (82), 204 (25), 205 (11), 192 (15), 191 (81), 190 (89), 189 (44), 187 (7), 188 (7), 175 (17), 165 (13), 163 (11), 147 (50), 133 (39), 121 (10), 119 (9), 105 (8). RMN <sup>1</sup>H [300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  (ppm), multiplicidade, J (Hz)]:  $\delta$  7,39 (*d*, J=9 Hz, H-2' e H-6'), 6,81 (*d*, J=9 Hz, H-3' e H-5'), 7,58 (*d*, J=15,9 Hz, H-7'), 6,26 (*d*, J=15,9 Hz, H-8'), 4,55 (*t*, H-3), 5,20 (*t*, H-12), 0,95 (*s*, Me-23), 0,75 (*s*, Me-24), 0,89 (*s*, Me-25), 0,82 (*s*, Me-26), 1,05 (*s*, Me-27). Dados de RMN <sup>13</sup>C (Tabela 1).

#### Teste de citotoxicidade

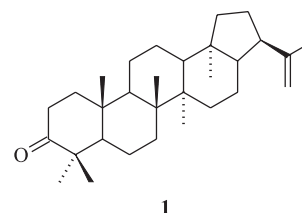
Teste de letalidade de *Artemia salina*. O teste foi realizado a partir do método adaptado por Serrano e colaboradores<sup>6</sup>. A descrição do procedimento experimental detalhado encontra-se na literatura<sup>9</sup>. O extrato hexânico do caule de *Maprounea guianensis* não apresentou atividade citotóxica (DL > 1000). No entanto, o extrato clorofórmico e acetato de etila apresentaram 90% e 100% de ati-

vidade, respectivamente. As substâncias **1-9** foram testadas e mostraram-se inativas (DL > 1000).

#### RESULTADOS E DISCUSSÃO

O  $\beta$ -sitosterol, a lupenona e o lupeol foram identificados através da comparação dos dados de RMN com os descritos na literatura<sup>8,10</sup>.

A substância **1** apresentou o pico do íon molecular em *m/z* 424 no espectro de massas que, aliado aos dados obtidos dos espectros de RMN <sup>13</sup>C (Tabela 1), permitiu sugerir a fórmula molecular C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O. Além disso, o pico base registrado em *m/z* 189 indicou que esta subs-



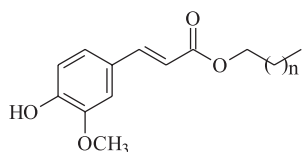
**Tabela 1.** Dados de RMN <sup>13</sup>C das substâncias **1**, **7**, **8** e **9** [75 MHz,  $\delta$  (ppm)]

Carbono	<b>1</b> <sup>a</sup>	<b>7</b> <sup>a</sup>	<b>8</b> <sup>a</sup>	<b>9</b> <sup>b</sup>
1	39,57	38,40	37,06	38,28
2	34,15	23,69	23,83	23,21
3	217,88	80,96	81,01	80,86
4	47,40	37,80	38,07	37,85
5	54,86	55,43	55,42	55,27
6	19,76	18,17	18,17	18,15
7	32,67	34,25	34,22	32,94
8	41,60	40,71	40,73	39,43
9	49,73	50,41	50,35	47,41
10	36,80	37,13	37,17	37,85
11	21,59	20,87	20,85	23,59
12	23,92	25,46	25,42	125,37
13	48,83	38,40	38,43	138,10
14	42,32	42,42	42,45	41,99
15	32,67	30,57	30,56	29,57
16	20,83	32,16	32,15	24,13
17	53,87	56,37	56,40	47,80
18	44,18	46,94	46,95	52,74
19	40,19	49,27	49,25	39,00
20	27,33	150,36	150,34	38,82
21	47,85	29,69	29,69	30,58
22	147,97	37,04	37,06	36,74
23	26,58	27,95	28,02	28,02
24	21,10	16,49	16,65	16,82
25	15,74	16,17	16,19	15,40
26	16,50	16,06	16,13	16,77
27	16,50	14,65	14,67	25,74
28	15,17	181,50	181,74	180,05
29	109,50	109,71	109,73	16,91
30	19,67	19,34	19,35	21,04
H <sub>3</sub> CCO	—	171,04	—	—
H <sub>3</sub> CCO	—	21,29	—	—
1'	—	—	127,18	126,16
2'	—	—	129,90	129,80
3'	—	—	116,09	115,70
4'	—	—	157,89	159,01
5'	—	—	116,09	115,70
6'	—	—	129,90	129,80
7'	—	—	144,15	144,48
8'	—	—	115,88	115,25
9'	—	—	167,46	167,62

<sup>a</sup> -Solvente CDCl<sub>3</sub>, <sup>b</sup> - Solvente CDCl<sub>3</sub> e gotas de CD<sub>3</sub>OD

tância possuía um esqueleto triterpênico pentacíclico da série lupeno ou hopeno<sup>11</sup>. Esta observação foi suportada pela análise dos dados de RMN, uma vez que o espectro RMN <sup>1</sup>H mostrou a presença de sete metilas (singletos), destacando-se dentre estes o sinal da metila ligada a carbono *sp*<sup>2</sup> em  $\delta$  1,65 que, juntamente com os dubletos em  $\delta$  4,67 e  $\delta$  4,65 atribuídos aos dois hidrogênios olefínicos, caracterizam o grupo isopropenil. Nesse espectro foi também observada a presença de um múltiplo em  $\delta$  2,41 atribuído aos dois hidrogênios  $\alpha$ -carbonílicos. No espectro de RMN de <sup>13</sup>C, a presença do sinal em  $\delta$  217 e a ausência do sinal do carbono oximetínico ( $\delta$  79) sugeriu a presença de uma carbonila em C-3. Comparação dos deslocamentos químicos encontrados nos espectros RMN <sup>13</sup>C especialmente do C-17, C-18, C-19, C-21 e do grupo isopropenil da substância **1** com os mesmos carbonos no 21 $\alpha$ H-hop-22(29)-eno, hopeno e derivados de lupeno permitiu determinar que a substância **1** pertence à série 21 $\alpha$ H-hop-22(29)-eno<sup>12</sup>. Triterpenos do grupo hopeno podem apresentar o grupo isopropil no C-21 em *pseudo*-axial e *pseudo*-equatorial. Estes podem ser diferenciados pelos deslocamentos químicos do C-17, C-18, C-19 e especialmente C-21. Nos triterpenos onde o grupo isopropil possui a configuração *pseudo*-axial, o C-21 é registrado em menor deslocamento químico ( $\delta$  46,5) e naqueles em que este grupo está *pseudo*-equatorial (série 21 $\alpha$ H), o C-21 encontra-se mais desprotegido ( $\delta$  48). Na literatura<sup>5,10</sup> são encontrados dados de RMN <sup>13</sup>C comparáveis com os encontrados para a substância **1**.

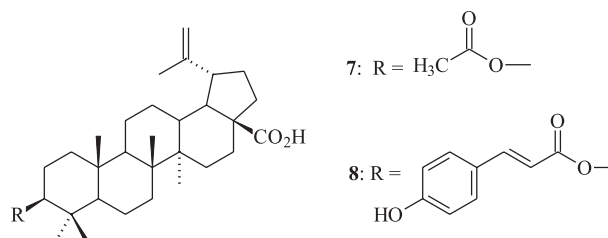
O espectro RMN de <sup>1</sup>H de **2** - **6** mostrou os sinais característicos do grupo *trans*-feruloíla. Entre estes, pode-se observar sinais para três hidrogênios aromáticos 1,2,4-tri-substituído, além de dois hidrogênios olefínicos conjugados à carbonila em relação *trans* ( $J = 15,9$  Hz), bem como a presença do sinal de metoxila ligado a anel aromático ( $\delta$  3,94). A presença da cadeia alcoxílica foi caracterizada pelo tripleto em  $\delta$  0,89 referente aos hidrogênios do grupo metila terminal, pelo singleto largo em  $\delta$  1,27 correspondente aos hidrogênios metileno e pelo tripleto desprotegido em  $\delta$  4,20 referente aos hidrogênios oximetilênicos. A análise dos espectros de RMN de <sup>13</sup>C (Tabela 1) e de massas, bem como comparação com dados da literatura<sup>8</sup> sugeriu que estas substâncias eram ferulatos de alquilas. Assim, foi determinado o comprimento das cadeias alquílicas dos ferulatos presentes e a proporção entre eles, com base nos valores dos picos do EM e suas abundâncias relativas. Os picos dos íons moleculares registrados em  $m/z$  614 (3), 586  $m/z$  (357),  $m/z$  558 (719),  $m/z$  530 (76) e  $m/z$  502 (24) no espectro EMIE mostraram que esta mistura era constituída dos *E*-ferulatos de triacontila, (C<sub>40</sub>H<sub>70</sub>O<sub>4</sub>, **2**), octacosila (C<sub>38</sub>H<sub>66</sub>O<sub>4</sub>, **3**), hexacosila (C<sub>36</sub>H<sub>62</sub>O<sub>4</sub>, **4**), tetracosila (C<sub>34</sub>H<sub>58</sub>O<sub>4</sub>, **5**) e dodecosila (C<sub>32</sub>H<sub>54</sub>O<sub>4</sub>, **6**) nas proporções 0,3 : 30,3 : 61,0 : 6,4 : 2,0 respectivamente.



- 2: n = 20  
 3: n = 22  
 4: n = 24  
 5: n = 25  
 6: n = 28

Os espectros de RMN <sup>1</sup>H de **7** e **8** mostraram a presença de sinais característicos de hidrogênios olefínicos entre  $\delta$  4,7 -  $\delta$  4,6 bem como

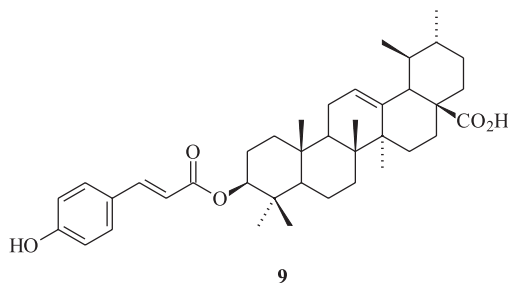
os duplos dubletos ( $\delta$  4,49 e 4,15), que foram atribuídos aos hidrogênios oximetínicos, que encontravam-se mais desprotegidos que o esperado na posição 3 dos triterpenos. Este sinal sugere a esterificação de triterpenos nesta posição. Nos espectros de RMN <sup>13</sup>C foram verificados os sinais característicos dos carbonos olefínicos dos triterpenos do grupo lupeno em aproximadamente  $\delta$  150 (C-20) e  $\delta$  109 (C-29), bem como o sinal do carbono oximetínico (C-3) mais desprotegido que o esperado, devido à esterificação em *ca.*  $\delta$  80. O triterpeno **7** apresentou 32 sinais no espectro de RMN <sup>13</sup>C e, juntamente com o pico do íon molecular registrado em  $m/z$  498 no espectro EMIE, permitiram sugerir a fórmula molecular C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>. Foram ainda observados nos espectros de RMN de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C, o singleto característico de metila de grupo acetoxila ( $\delta$  2,06), além dos sinais dos carbonos carbonílico e metílico de grupo acetoxila em  $\delta$  171,0 e 21,3, respectivamente, e o sinal referente ao grupo carboxílico de ácido (C-28) em  $\delta$  181,5. Comparação com os valores de RMN <sup>13</sup>C da literatura empregando dois modelos de triterpenos como referência, o ácido betulínico<sup>13</sup> e 3- $\beta$ -acetiloxi-lup-20(29)-eno<sup>10</sup> permitiu atribuir os valores dos deslocamentos químicos dos carbonos e determinar a estrutura da substância **7** como sendo ácido 3- $\beta$ -acetiloxi-lup-20(29)-eno-28-óico.



Os dados obtidos dos espectros de RMN <sup>13</sup>C (Tabela 1) e RMN <sup>1</sup>H além do pico do íon molecular registrado em  $m/z$  602 no espectro EMIE sugeriram a fórmula molecular C<sub>39</sub>H<sub>54</sub>O<sub>5</sub> para a substância **8**. O espectro de RMN <sup>1</sup>H desta substância apresentou também os sinais em  $\delta$  7,61 e  $\delta$  6,30, característicos para o sistema carbonílico  $\alpha,\beta$ -insaturado com configuração *trans* ( $d$ ,  $J = 15,9$  Hz). Foi ainda observado o par de dubletos integrado para dois hidrogênios cada em  $\delta$  7,43 e  $\delta$  6,85 ( $J = 9$  Hz) indicativos de anel aromático *para*-disubstituído. Este conjunto de dados foi sugestivo da esterificação da unidade triterpênica com o ácido *p*-cumárico. Os sinais do espectro de RMN <sup>13</sup>C quando comparados com os valores da literatura confirmaram a presença da unidade *p*-cumaroíla<sup>14</sup>. Esta informação foi corroborada pelo espectro de massas, cujo pico base foi o fragmento em  $m/z$  147, típico da unidade *p*-cumaroíla. No espectro de RMN <sup>13</sup>C além dos sinais da unidade *p*-cumaroíla, pode-se observar a presença da carboxila de ácido na posição C-28, através do sinal em  $\delta$  181,7. A comparação com os valores de RMN <sup>13</sup>C da literatura empregando dois modelos de triterpenos como referência, respectivamente o ácido betulínico e 3- $\beta$ -acetiloxi-lup-20(29)-eno<sup>10</sup> permitiu propor a estrutura da substância **8** como sendo o ácido 3- $\beta$ -*O*-*trans*-*p*-cumaroil-lup-20(29)-eno-28-óico.

A substância **9**, semelhantemente à substância **8**, apresentou no espectro de RMN <sup>1</sup>H sinais que caracterizavam a unidade *p*-cumaroíla esterificada com um triterpeno. Foram também observados no espectro de RMN <sup>1</sup>H sinais característicos de substância contendo esqueleto triterpênico. Entretanto, o sinal em  $\delta$  5,20 do hidrogênio olefínico H-12 foi indicativo do esqueleto urseno. No espectro de RMN <sup>13</sup>C verificou-se, além dos deslocamentos químicos referentes à unidade *p*-cumaroíla, a presença dos sinais característicos dos carbonos olefínicos dos triterpenos do grupo urseno em  $\delta$  125,4 (C-12) e  $\delta$  138,1 (C-13). Da mesma forma que o observado para a substân-

cia **8**, a presença do íon molecular registrado em  $m/z$  602 no espectro de massas sugeriu a fórmula molecular  $C_{39}H_{54}O_5$ , corroborando a informação que o triterpeno estava esterificado com o ácido *p*-cumárico. Este espectro mostrou ainda o pico base em  $m/z$  147, típico da unidade *p*-cumaroíla. A comparação com os valores de RMN  $^{13}C$  da literatura empregando como modelos o ácido 3- $\beta$ -*O*-*trans*-*p*-cumaroil-2 $\alpha$ -hidroxi-urs-12-*en*-28-óico e acetato de  $\alpha$ -amirina permitiu propor a estrutura da substância **9** como sendo o ácido 3- $\beta$ -*O*-*trans*-*p*-cumaroil-urs-12-*en*-28-óico.



O primeiro estudo realizado com o caule de um espécime de *M. guianensis* coletada em Demerara - Georgetown (Guiana) relata o isolamento de 3-oxo-21 $\beta$ -*H*-hop-22(29)-*en*o (moretenona) e ácido 3-acetilaleuritólico<sup>9</sup>. Neste reestudo a partir do caule de um espécime coletado na Bahia (Brasil) não foi isolado o ácido 3-acetilaleuritólico e apenas a presença do 3-oxo-21 $\alpha$ -*H*-hop-22(29)-*en*o ou moretenona, foi coincidente. Entretanto, além de **1**, foram isolados  $\beta$ -sitosterol, lupenona e lupeol e a mistura dos *E*-ferulatos de dodecosila (**2**), tetracosila (**3**), hexacosila (**4**), octacosila (**5**), triacontila (**6**), bem como os ácidos 3- $\beta$ -acetoxi-lup-20(29)-*en*-28-óico (**7**), 3- $\beta$ -*O*-*trans*-*p*-cumaroil-lup-20(29)-*en*-28-óico (**8**) e 3- $\beta$ -*O*-*trans*-*p*-cumaroil-urs-12-*en*-28-óico (**9**). A ocorrência de triterpenos esterificando ácido benzóico e derivados de ácido cinâmico parece ser comum em espécies do gênero *Maprounea*, tendo sido também registrada em *M. africana* e *M. membranacea*<sup>15</sup>.

O extrato hexânico do caule de *Maprounea guianensis* não apresentou atividade citotóxica ( $DL > 1000$ ), enquanto que os extratos clorofórmico e acetato de etila apresentaram 90% e 100% de atividade, respectivamente. As substâncias **1-9** apresentaram  $DL_{50} > 1000$ ,

mostrando-se inativas. Substâncias que apresentam  $LD_{50} > 1000 \mu\text{g/mL}$  são consideradas inativas e as substâncias que apresentam  $LD_{50} \leq 100 \mu\text{g/mL}$  são muito ativas, comparáveis à camptotecina e ao sulfato de vincristina. As substâncias medianamente ativas são comparáveis ao ácido hipúrico e apresentam  $DL_{50} \geq 100 \mu\text{g/mL}$ , no intervalo entre 100 e 900  $\mu\text{g/mL}$ <sup>9</sup>.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES e ao CNPq pelas bolsas e auxílio financeiro.

## REFERÊNCIAS

1. <http://www.biodiversity.uno.edu/delyt>, acessada em Outubro 2002.
2. Calixto, J. B.; Yunes, R. A.; Neto A. S.; Valle, R. M.; Rae, G. A.; *Braz. J. Med. Biol. Res.* **1984**, *17*, 313; Syamasundar, K. V.; Singh, B.; Thakur, R. S.; Husain, A.; Kiso, Y.; Hikino, H.; *J. Ethnopharmacol.* **1985**, *14*, 41; <http://www.rain-tree.com/aveloz.htm>, acessada em Janeiro 2003.
3. Pengsuparp, T.; Cai, L.; Fong, H. S.; Kinghorn, A. D.; Pezzuto, J. M.; *J. Nat. Prod.* **1994**, *57*, 415; Wani, M. C.; Schaumberg, J. P.; Taylor, H. L.; Thompson, J. B.; Wall, M. E.; *J. Nat. Prod.* **1983**, *46*, 537.
4. Allem, A. C.; *Acta Amazonica* **1976**, *6*, 417; Esser, H. J.; *Novon* **1999**, *9*, 32.
5. McLean, S.; Perpickdumont, M.; Reynolds, W. F.; Jacobs, H.; Lachmansing, S. S.; *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 2519.
6. Serrano, C.; Ortega, T.; Villar, A.; *Phytother. Res.* **1996**, *10*, 118.
7. Baldé, A. M.; Claeys, M.; Pieters, L. A.; Wray, V.; Vlietinck, A. J.; *Phytochemistry* **1991**, *30*, 1024;
8. Correia, S. J.; David, J. P.; David, J. M.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 36.
9. David, J. P.; Silva, E. F.; Moura, D. L.; Guedes, M. L. S.; Assunção, R. J.; David, J. M.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 730.
10. Wenkert, E.; Baddeley, G. V.; Burfitt, I. R.; Moreno, L. N.; *Org. Mag. Resonance* **1978**, *11*, 337; Mahato, S. B.; Kundu, A. P.; *Phytochemistry* **1994**, *37*, 1517.
11. Ogunkoya, L.; *Phytochemistry* **1981**, *20*, 121.
12. Chávez, J. P.; David, J. M.; Yang, S.; Cordell, G. A.; *J. Nat. Prod.* **1997**, *60*, 909.
13. Olea, R. S. G.; Roque, N. F.; *Quim. Nova* **1990**, *13*, 278.
14. Lee, S. S.; Shy, S. N.; Liu, K. C. S.; *Phytochemistry* **1997**, *46*, 549; Pauletti, P. M.; Araújo, A. R.; Bolzani, V. S.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 349.
15. Chaudhuri, S. K.; Fullas, F.; Brown, D. M.; Wani, M. C.; Wall, M. E.; Cai, L. N.; Mar, W.; Lee, S. K.; Luo, Y. D.; Zaw, K.; Fong, H. H. S.; Pezzuto, J. M.; Kinghorn, A. D.; *J. Nat. Prod.* **1995**, *58*, 1; Beutler, J. A.; Kashman, Y.; Tischler, M.; Cardellina, J. H.; Gray, G. N.; Currens, M. J.; Wall, M. E.; Wani, M. C.; Boyd, M. R.; *J. Nat. Prod.* **1995**, *58*, 1039.