

FITOCONSTITUINTES QUÍMICOS ISOLADOS DE *JATROPHA ELLIPTICA*. ATRIBUIÇÃO DOS DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DOS ÁTOMOS DE CARBONO E HIDROGÊNIO DOS DITERPENOS JATROFOLONAS A E B

Marília O.F. Goulart, Antonio Euzébio G. Sant'Ana, Roberto A. de Lima, Sérgio H. Cavalcante  
Laboratório de Pesquisa em Recursos Naturais, Departamento de Química - CCEN - Universidade Federal de Alagoas, 57000,  
Maceió - AL

Mário G. de Carvalho e Raimundo Braz Filho

Departamento de Química - ICE - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Caixa Postal 74541, 23851-970, Seropédica - RJ

Recebido em 11/5/92; cópia revisada em 23/10/92.

The chemical phytoconstituents jatrophone (1), jatrofolones A (2) and B (3), pentatriacontanyl ferulate (4), fraxetin (5), propacin (6), acetylaleuritolic acid (7) and a mixture of  $\beta$ -sitosterol (8) and stigmasterol have been isolated from *Jatropha elliptica*. Their structures were determined by spectral analysis.

Keywords: *Jatropha elliptica*; Euphorbiaceae; Terpenoids; Arylpropanoids; Spectral data.

## INTRODUÇÃO

A *Jatropha elliptica* Muell. Arg. é uma planta da família Euphorbiaceae, conhecida popularmente como "jalapão, medicineiro, raiz de cobra, raiz de lagarto, raiz de laranja, raiz de teiú, teiú-iba, teju, tejiúba e tiu". Esta espécie pode ser encontrada desde Mato Grosso até Alagoas e Pernambuco<sup>1</sup>.

A vasta documentação sobre o uso desta planta na medicina popular<sup>2</sup> e a atividade inibitória significativa contra sarcoma 180, carcinoma pulmonar de Lewis, leucemia linfocítica P-388 em rato e carcinosarcoma intramuscular Walker 256 em rato revelada pelo extrato etanólico de *Jatropha gossypifolia*<sup>3</sup> serviram como incentivo adicional para o estudo químico de *Jatropha elliptica*.

O extrato etanólico das raízes de *Jatropha elliptica* forneceu os diterpenóides jatrofona (1) e jatrofolonas A (2) e B (3), o éster ferulato de pentatriacontanila (4), a cumarina fraxetina (5), a cumarinalignóide propacina (6), o triterpenóide ácido 3-O-acetilaleuritólico (7) e uma mistura dos esteróides  $\beta$ -sitosterol (8) e stigmasterol (9). As estruturas destas substâncias foram estabelecidas com base na interpretação de dados espectrais (U.V., I.V., RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C e massa), na comparação com dados registrados na literatura e com amostras autênticas nos casos da fraxetina (5) e propacina (6).

A quantidade de jatrofona (1) isolada de *Jatropha elliptica*, com rendimento de 1% em relação ao peso bruto das raízes, aponta esta euforbiácea como uma importante fonte comercial deste anti-câncer, já que o rendimento obtido de *Jatropha gossypifolia* revelou-se bastante baixo (0,009%)<sup>3</sup>. No Brasil, a jatrofona (1) isolada de *J. elliptica* foi submetida a outras investigações farmacológicas, tendo sido demonstrado que esta substância exerce efeito inibidor direto sobre o músculo cardíaco e em preparação de músculos lisos, sendo que sua potência depende do tecido ou estímulo indutor de contração muscular empregado<sup>4,5</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os diterpenos jatrofona (1) e as jatrofolonas A (2) e B (3) foram isolados de *Jatropha gossypifolia*<sup>3,6</sup>. A cumarina fraxetina (5), a cumarinalignóide propacina (6) e a jatrofona A (2) foram encontradas nas raízes de *Jatropha glandulifera*<sup>7</sup>. De *Jatropha curcas* foram isolados as jatrofolonas A (2) e B

(3) e jatrofina, provavelmente idêntica à propacina (6)<sup>8</sup>. Portanto, os diterpenos 1-3, a cumarina 5 e a cumarinalignóide 6 já foram descritas em espécies do gênero *Jatropha*, restando o ferulato de pentatriacontanila (4) e o ácido 3- $\beta$ -acetilaleuritólico (7) como novidades no gênero. O triterpeno taraxerol (7a)<sup>8</sup>, isolado de *J. curcas*, possui o mesmo esqueleto básico do ácido 7 formado através de bioesterificação do grupo OH localizado no átomo de carbono 3 e oxidação bioeletiva do CH<sub>3</sub> sustentado pelo C-17. Este ácido triterpênico pentacíclico foi isolado pela primeira vez de *Phytolacca americana*<sup>9</sup> e a comparação de dados de RMN <sup>13</sup>C com valores descritos na literatura<sup>10</sup> permitiu garantir a identificação desta substância.

A comparação dos dados de RMN <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C da jatrofona (1) e das jatrofolonas A (2) e B (3) com valores registrados na literatura<sup>3,6,7,11</sup> demonstrou a existência de lacunas e interpretações duvidosas ou questionáveis principalmente para os diterpenóides 2 e 3. Nestas circunstâncias, aproveitou-se a oportunidade para assegurar a interpretação destes dados espectrais apoiada em experiências modernas de RMN (<sup>1</sup>Hx<sup>1</sup>H-COSY, <sup>1</sup>Hx<sup>13</sup>C-COSY, DEPT e NOE). As informações obtidas através destas técnicas permitiram a completa atribuição dos deslocamentos químicos dos átomos de hidrogênio e carbono da jatrofona (1) e das jatrofolonas A (2) e B (3) (Tabelas 1 e 2).

As atribuições dos deslocamentos químicos dos átomos de carbono-13 e hidrogênio publicadas por Taylor e colaboradores<sup>11</sup> para a jatrofona (1) foram avaliadas através de experiências bidimensionais (2D) de correlação homonuclear (<sup>1</sup>Hx<sup>1</sup>H-COSY) e heteronuclear [<sup>1</sup>Hx<sup>13</sup>C-COSY, modulação com <sup>1</sup>J<sub>CH</sub>=148 Hz e <sup>2</sup>J<sub>CH</sub>=7 Hz (n=2 e 3)], constatando-se a necessidade de uma única troca nos deslocamentos químicos dos C-3 ( $\delta$  123,70) e C-5 ( $\delta$  147,03) e confirmando-se a interpretação das posições de absorção dos átomos de hidrogênio (Tabela 1). As interações a longa distância (<sup>2</sup>J<sub>CH</sub> e <sup>3</sup>J<sub>CH</sub>) do C-3 ( $\delta$  146,38) com o H-1a [ $\delta$  2,15 (dd, J=13,5 e 5,7 Hz)] e os 3H-16 [ $\delta$  1,09 (d, J=7,0 Hz)] e do C-5 ( $\delta$  123,09) com os 3H-17 [ $\delta$  1,87 (s)] revelaram claramente os deslocamentos químicos destes átomos de carbono (Tabela 1). As outras interações entre átomos de carbono e hidrogênio estão descritas na Tabela 1.

As integrações dos sinais correspondentes aos prótons H-17a dos dois epímeros naturais 2 e 3 e seus derivados acetilados 2a e 3a permitiram calcular as porcentagens aproximadas dos componentes destas misturas. A mistura das substâncias natu-

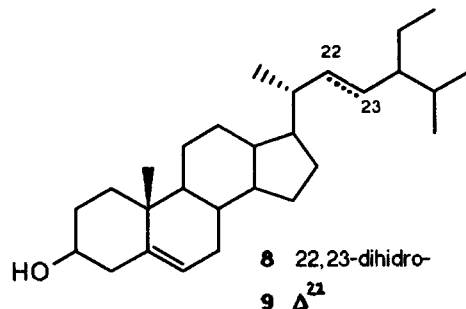
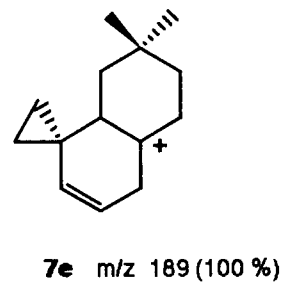
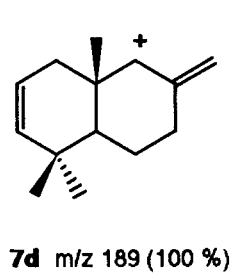
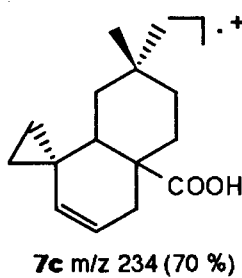
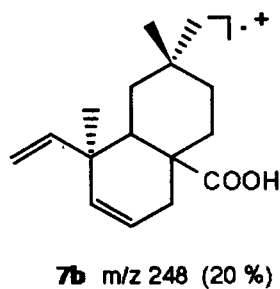
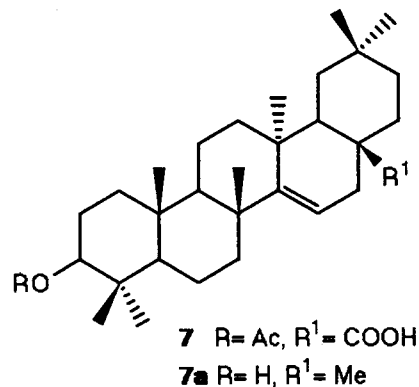
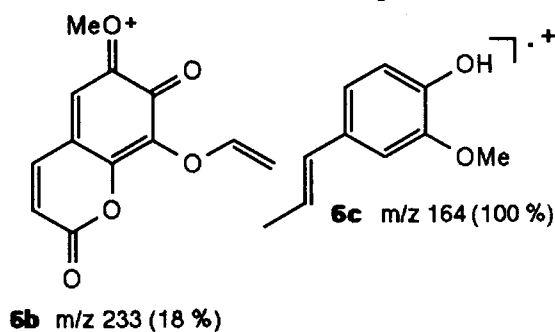
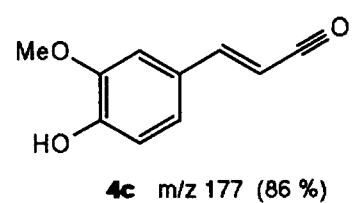
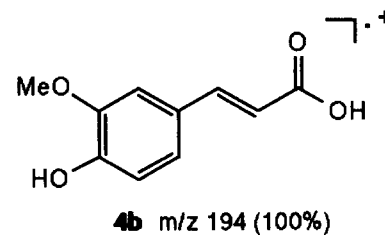
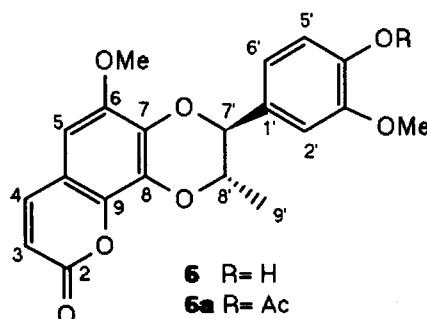
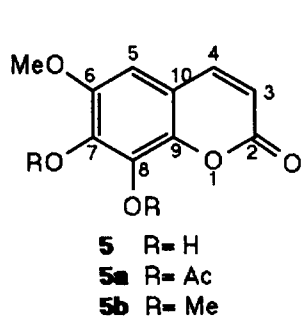
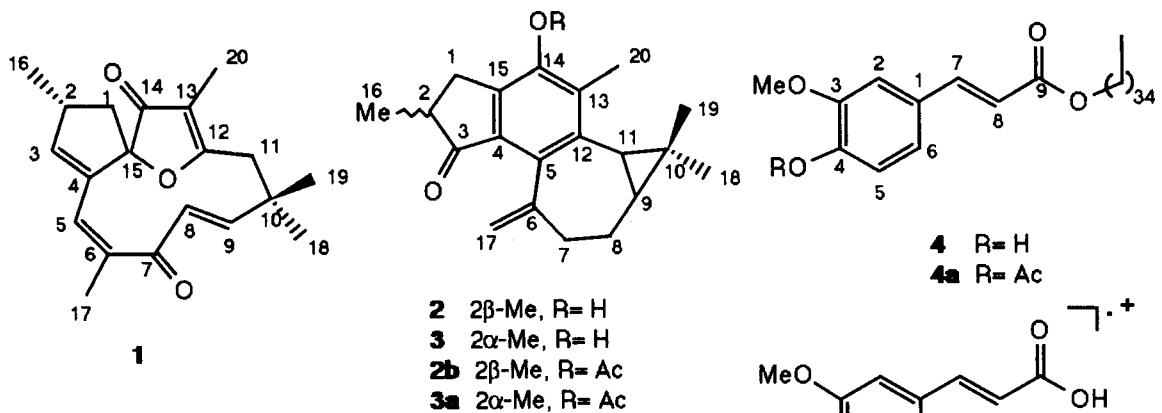


Tabela 1. Dados de RMN <sup>1</sup>H (200 MHz) e <sup>13</sup>C (50,3 MHz) da jatrofona (1) (solvente CDCl<sub>3</sub> e TMS como referência interna)<sup>a</sup>

C	δ <sub>c</sub> <sup>b</sup>		Correlação carbono-hidrogênio			
			δ <sub>H</sub> (J, Hz), <sup>1</sup> J <sub>CH</sub> <sup>c</sup>	<sup>2</sup> J <sub>CH</sub> <sup>d</sup>	<sup>3</sup> J <sub>CH</sub> <sup>d</sup>	<sup>1</sup> Hx <sup>1</sup> H-COSY <sup>e</sup>
1	41,88	(42,45)	2,15 (dd; 13,5 e 5,7), H-1a 1,79 (dd; 13,5 e 4,9), H-1b			H-1b, H-2 H-1a, H-2, H-3 H-1a, H-1b H-1b
2	37,79	(38,30)	3,00 (m)	H-16		
3	146,38	(123,70)	5,77 (m)		H-1, H-16	
4	137,76	(137,10)	-	H-3, H-5	H-1	
5	123,09	(147,03)	5,77 (m)		H-17	
6	141,35	(141,75)	-	H-17	H-8, H-5, H-9, H-17	
7	201,25	(201,84)	-			
8	128,12	(128,71)	5,98 (d; 16,6)	H-9		H-9
9	158,69	(158,71)	6,48 (d; 16,6)		H-11b, H-18, H-19	H-8
10	36,15	(36,59)	-	H-18, H-19 H-11a, H-11b	H-8, H-11a, H-11b	
11	40,67	(41,25)	2,91 (d; 14,8), H-11a 2,44 (d; 14,8), H-11b		H-18, H-19	
12	182,91	(183,13)	-	H-11a, H-11b	H-20	
13	111,87	(112,36)	-	H-20	H-11b	
14	203,21	(203,78)	-		H-20	
15	99,14	(99,75)	-	H-1	H-3	
16	18,60	(18,93)	1,09 (d; 7,0)			H-2
17	20,60	(20,68)	1,87 (s)			
18	29,88	(30,38)	1,26 (s)			H-19
19	26,42	(26,89)	1,37 (s)			H-18
20	5,62	(6,02)	1,74 (s)			

<sup>a</sup> As multiplicidades dos sinais dos átomos de carbono-13 foram deduzidas através de experiências DEPT [Ø=90° (sinais de CH) e Ø=135° (CH e CH<sub>3</sub> em fase oposta a CH<sub>2</sub>).

<sup>b</sup> Os deslocamentos químicos dos átomos de carbono-13 registrados na literatura<sup>11</sup> estão descritos entre parêntesis.

<sup>c</sup> Estes dados foram obtidos de espectro bidimensional de correlação heteronuclear de carbono-13 e hidrogênio (<sup>1</sup>Hx <sup>13</sup>C-COSY) através de uma ligação (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub>=148 Hz). Os deslocamentos químicos (δ) e as constantes de acoplamento (J) de <sup>1</sup>H foram deduzidos de espectro unidimensional.

<sup>d</sup> Estes dados foram deduzidos de espectro bidimensional de correlação heteronuclear de carbono-13 e hidrogênio (<sup>1</sup>Hx <sup>13</sup>C-COSY) a longa distância (<sup>n</sup>J<sub>CH</sub>= 7 Hz, n=2 e 3). Nestas colunas estão indicados os átomos de hidrogênio que interagem com os átomos de carbono com o δ<sub>c</sub> descrito na segunda coluna.

<sup>e</sup> Nesta coluna estão indicados os átomos de hidrogênio que acoplam com os hidrogênios com δ<sub>H</sub> descritos na terceira coluna. Estas interações foram reveladas por espectro bidimensional de correlação homonuclear de hidrogênio e hidrogênio.

rais contém 55,6% de jatrofolona A (2) e 44,4% de jatrofolona B (3), enquanto a mistura dos derivados acetilados apresentou-se constituída de 57,1% de 2a e 42,9% de 3a. A acetilação da mistura de 2 + 3 foi usada também com uma tentativa infrutífera de separação dos dois epímeros, embora a cromatografia em camada delgada analítica, usando hexano-AcOEt (1:10) como solvente em três desenvolvimentos sucessivos, permitiu reconhecer a presença dos dois componentes epiméricos acetilados.

A caracterização do éster ferulato de pentatriacontanila (4) baseou-se dos dados de RMN <sup>1</sup>H (60 MHz) da substância original (4) e do derivado acetilado (4a), através da identificação das absorções correspondentes aos prótons das unidades ferulato [4: 7,54 (d, J=16,0 Hz, H-7), 7,10 (dd, J=8,5 e 2,0 Hz, H-6), 7,00 (d, J=2,0 Hz, H-2), 6,90 (d, J=8,5 Hz, H-5), 6,30 (d, J=16,0 Hz, H-8), 5,80 (s HO-4), 4,00 (s, MeO-3); 4a: 7,70 (d, J=16,0 Hz, H-7), 7,15 (sl, 3H-2,5,6), 6,50 (d, J=16,0 Hz, H-8), 3,90 (s, MeO-3), 2,35 (s, CH<sub>3</sub>COO) e pentatriacontanila [4: 4,20 (t, J=7,0 Hz, O=C-O CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1,25 [sl, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>], 0,93 (t, CH<sub>3</sub>); 4a: 4,25 (t, J=6,5 Hz, O=C-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1,25 [sl, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>], 0,90 (t, CH<sub>3</sub>) e dos picos principais revelados pelo espectro de massa em m/z 684 (68%), 194 (100%) e 177 (86%) atribuídos ao íon molecular e aos fragmentos 4b (formado por rearranjo de McLafferty) e 4c, respectivamente. Com base no pico correspondente ao íon molecular (M<sup>+</sup> 684), com intensidade (68%) surpreendentemente alta, deduziu-se o número de grupos CH<sub>2</sub> da parte álcool com relativa facilidade [M<sup>+</sup>

684=193 (unidade ferulado) + 14n (número de CH<sub>2</sub>) + 15 (CH<sub>3</sub>) → n=34] e definiu-se a proposição estrutural (4) para o novo éster isolado de *Jatropha elliptica*.

A cumarina fratexina (5) foi identificada pelos dados fornecidos pelos espectros UV (em meio neutro e com aditivos: NaOH e AcONa), IV, de RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C e de massas, além de comparação dos dados de RMN <sup>1</sup>H de 5a com valores descritos na literatura<sup>7</sup>. O espectro de RMN <sup>1</sup>H de 5 foi registrado em D<sub>3</sub>COD e os dados obtidos estão descritos na parte experimental, já que a literatura consultada registrou em (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO<sup>16</sup> e em CDCl<sub>3</sub> os dados espectrais dos derivados acetilado (5a) e metilado (5b)<sup>7</sup>. A localização do grupo metoxila orto em relação ao próton aromático H-5 foi confirmada através de experiência de NOE obtido por diferença espectral, observando-se um NOE de 8% em H-5 por irradiação dos prótons de MeO-6. Este trabalho descreve também as atribuições dos deslocamentos químicos dos átomos de carbono do derivado acetilado (5a) na parte experimental. Os espectros de RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) e <sup>13</sup>C (50,3 MHz, CDCl<sub>3</sub>) confirmaram a presença de dois grupos hidroxila pelos sinais simples em δ<sub>H</sub> 2,40 e 2,35 ppm e δ<sub>C</sub> 167,33 (COO) e 20,25 (CH<sub>3</sub>). Os deslocamentos químicos dos átomos de carbono de 5a revelaram as modificações esperadas quando comparados com os valores descritos na literatura<sup>16</sup> para a fratexina (5).

A propacina (6) foi isolada pela primeira vez de *Protium opacum*, família Burseraceae<sup>12</sup>. A estrutura desta substância foi definida após execução da síntese das duas possibilidades

**Tabela 2.** Dados de RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz) e  $^{13}\text{C}$  (50,3 MHz) de mistura das jatrolonas A (2) e B (3) e seus derivados acetilados (2a e 3a), respectivamente), registrados em  $\text{CDCl}_3$  e TMS com referência interna\*

2/3					2a/3a			
C	$\delta_{\text{C}}^{\text{a}}$	Correlação carbono-hidrogênio			$\delta_{\text{C}}^{\text{a}}$	Correlação carbono-hidrogênio		
		$\delta_{\text{H}}(\text{J}, \text{Hz}), ^1\text{J}_{\text{CH}}^{\text{b}}$	$^2\text{J}_{\text{CH}}^{\text{c}}$	$^3\text{J}_{\text{CH}}^{\text{c}}$		$\delta_{\text{H}}(\text{J}, \text{Hz}), ^1\text{J}_{\text{CH}}^{\text{b}}$	$^2\text{J}_{\text{CH}}^{\text{c}}$	$^3\text{J}_{\text{CH}}^{\text{c}}$
1	30,28/30,51	3,28(dd) <sup>d</sup> /3,35(dd) <sup>e</sup> , H-1a			30,75/30,46	3,05(dd) <sup>h</sup> /3,13(dd) <sup>i</sup>		H-16
	-	2,8-2,4(m), H-1b				2,4-2,3(m)		
2	42,19/40,01	2,8-2,4(m)	H-16		42,21/42,05	2,5-2,4(m)	H-16	
3	208,41/208,00	-			206,80/206,50	-		H-1, H-16
4	145,97/145,49	-		H-1	143,43/142,81	-		
5	133,12/133,00	-		H-17	139,37/139,37	-		H-17a, H-17b
6	145,49/145,49	-			144,62/144,62	-	H-7	H-8
7	33,22/33,29	2,8-2,4(m)			32,97/32,91	2,7-2,5(m)		
	-	2,8-2,4(m)			-	2,7-2,5(m)		
8	21,08/21,08	1,1-0,8(m)			21,20/21,20	1,9-1,7(m)		
	-	1,1-0,8(m)			-	1,0-0,7(m)		
9	25,51/25,51	-			25,73/25,73	1,0-0,7(m)		H-18, H-19
10	18,97/18,97	1,70(d;6,9)			19,36/19,36	-	H-18, H-19	
11	27,82/27,82	-			27,85/27,85	1,55(d) <sup>j</sup> / 1,70(d) <sup>j</sup>		
12	136,73/136,67	-		H-20	137,82/137,82	-		H-20
13	131,67/131,30	-			137,40/137,40	-	H-20	
14	150,68/150,59	-		H-20	145,19/145,50	-	H-1	H-20
15	130,50/130,50	-			132,82/132,00	-		
16	16,72/15,45	1,27(d) <sup>f</sup> /1,25(d) <sup>g</sup>			16,62/15,45	1,21 (d) <sup>k</sup> /1,19(d) <sup>l</sup>		
17	114,48/114,15	5,21 (sl)/5,16(sl), H-17a			115,23/114,86	5,22(sl)/5,19(sl)		
	-	4,66(sl), H-17b			-	4,67(sl)		
18	28,03/28,03	1,24(s)			27,85/27,85	1,18(s)		
19	15,75/15,75	0,82(s)/0,81(s)			15,95/15,95	0,76(s)/0,77(s)		
20	13,32/13,32	2,28(s)/2,27(s)			13,72/13,72	2,12(s)		
OH	-	7,45(s)			-	-		
OAc	-	-			168,10/168,10	-		
					20,31/20,31	2,33(s)		

\* Experiências bidimensionais de correlação homonuclear ( $^1\text{Hx}^1\text{H}$ -COSY) foram também utilizadas na interpretação destes dados.

<sup>a</sup> As multiplicidades dos sinais dos átomos de carbono-13 foram deduzidas através da técnica DEPT (conforme Tabela 1);

<sup>b,c</sup> Estes dados foram deduzidos através das experiências bidimensionais descritas nos itens c e d, respectivamente, da Tabela 1.

<sup>d</sup> J=8,3 e J=18,3; <sup>e</sup> J=7,4 e J=16,5; <sup>f</sup> J=7,3; <sup>g</sup> J=7,9; <sup>h</sup> J=7,3 e 11,4; <sup>i</sup> J=7,3 e 11,8; <sup>j</sup> J=6,8; <sup>k</sup> J=7,3; <sup>l</sup> J=7,0.

estruturais<sup>13</sup>. O número de cumarinalignóides naturais descritos na literatura<sup>12</sup> apresenta-se ainda relativamente pequeno. Os deslocamentos químicos dos átomos de  $^{13}\text{C}$  (parte experimental) do acetato (6a) da propacina (6) mostraram as alterações esperadas quando foram analisados comparativamente com valores descritos na literatura<sup>16</sup> para o produto natural 6.

A presença de  $\beta$ -sitosterol (8) e estigmasterol (9) numa mistura foi reconhecida pelos espectros de RMN, principalmente RMN  $^{13}\text{C}$  totalmente desacoplado e DEPT (parte experimental) envolvendo comparação com dados descritos na literatura para o  $\beta$ -sitosterol (8)<sup>14</sup> e para modelos<sup>15</sup> com cadeia lateral idêntica à sustentada pelo átomo de carbono 17 do estigmasterol (9). As percentagens aproximadas dos dois constituintes na mistura foram calculadas com base na integração dos sinais correspondentes a H-6 (intensidade relativa: 0,845, 8 + 9) e H-22 e H-23 (intensidade relativa: 0,594, 9). A metade de 0,594 (0,594/2=0,297) representou um próton da molécula do estigmasterol (9). Subtraindo-se este valor 0,297 de 0,845 (H-6 de 8 e 9) obteve-se a intensidade 0,548 correspondente a um próton da molécula de  $\beta$ -sitosterol (8). As intensidades relativas 0,297 (1H de 9) e 0,548 (1H de 8) permitiram deduzir que a mistura [0,845 (8 + 9)=100%] contém 35,2% de 9 e 64,8% de 8.

## PARTE EXPERIMENTAL

*Procedimentos experimentais gerais.* Os pontos de fusão (p.f.) foram determinados em placa aquecedora de Kofler e

não foram corrigidos. Os espectros infra-vermelho (IV) foram registrados em pastilhas de KBr em espectrômetros Perkin-Elmer 2378 e 467. Os espectros ultra-violeta (UV) foram obtidos em solução metanólica em espectrômetros Perkin-Elmer 202 e Beckman DB-GT. Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) foram registrados em aparelhos Varian [T-60 e EM 360:  $^1\text{H}$  (60 MHz); XL-100:  $^1\text{H}$  (100 MHz);  $^{13}\text{C}$  (25,2 MHz)] e Bruker [AC 200:  $^1\text{H}$  (200 MHz);  $^{13}\text{C}$  (50,3 MHz)], em solução de  $\text{CDCl}_3$  e TMS com referência interna.

Os espectros de massas foram obtidos em espectrômetro Varian CH-7 a 70 eV. Para cromatografia em coluna e camada delgada usou-se sílica gel da Merck.

*Planta.* Um espécime de *Jatropha elliptica* Muell. Arg. foi coletado no município de Santo Antônio de Levegei, Mato Grosso, e identificada pelo botânico Dr. José Elias de Paula, Universidade de Brasília, Distrito Federal. Uma exsicata (nº 1863) encontra-se arquivada no herbário dessa Universidade.

*Isolamento dos constituintes químicos.* As raízes (2,5 kg) de *Jatropha elliptica* foram reduzidas a pó e extraídas a quente com hexano e depois com EtOH. Destilação do hexano sob pressão reduzida forneceu 52,9 g de resíduo. Este resíduo foi cromatografado em coluna de sílica (220 g), coletando-se frações de 50 ml cada uma e utilizando-se hexano (frações 1 a 30), hexano-AcOEt [6:1 (frações 31 a 89); 1:1 (frações 90 a 108)], AcOEt (frações 109 a 116) e etanol (frações 117 a 127) como solventes. A fração reunida 3-12 (32,0 g) foi recroma-

tografada em coluna de alumina, usando-se a mesma série de eluentes acima. As frações iniciais, eluídas com hexano, forneceram **1** (24,5 g), cristais incolores; as frações 30-37, eluídas com hexano-AcOEt (1:1), foram reunidas e recristalizadas em acetona e forneceram uma mistura **2** e **3** (1,2 g); as frações 41-69, eluídas ainda com hexano-AcOEt (6:1), forneceram **6** (48,0 mg) como sólido amorfo após precipitação por adição de metanol; o aumento da polaridade do eluente para hexano-AcOEt (1:1) permitiu a eluição de **5** (20,0 mg), cristais amarelos, e com AcOEt isolou-se **4** (30,0 mg), sólido amorfo e incolor.

O extrato EtOH (102,7 g) foi redissolvido em EtOH e submetido a extrações com  $\text{CHCl}_3$  e AcOEt. As frações solúveis em  $\text{CHCl}_3$  e AcOEt foram reunidas após análise por cromatografia em camada delgada de sílica. O resíduo obtido (52 g) foi submetido a cromatografia em coluna de sílica (214 g). Coletou-se 95 frações de 25 ml cada uma e utilizou-se como eluente: benzeno (frações 1 a 17), benzeno-AcOEt (8:2, frações 18 a 42; 1:1, frações 43 a 87), AcOEt (frações 88 e 89) e AcOEt-MeOH (1:1, frações 90 a 95). As frações 9-14 foram reunidas e forneceram quantidade adicional de **1** (30,0 mg). As frações 20 a 22 foram reunidas e lavadas com MeOH para fornecer **7** (12,0 mg), além de **6** (10,0 mg). A água mãe destas frações e as 23 a 31 foram reunidas (2,0 g) e forneceram quantidade adicional de **7** (8,0 mg) após recromatografia em coluna sílica (30 g).

*Jatrofona* (**1**). P.f. 138-140 °C. Dados fornecidos pelos espectros IV, RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz), RMN  $^{13}\text{C}$  (50,3 MHz) e de massas revelaram-se compatíveis com os valores registrados na literatura<sup>11</sup> para a jatrofona. RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ : Tabela 1. EMIE *m/z* (int. rel.): 312 ( $\text{M}^+$ , 20), 297 (7), 284 (18), 269 (11), 242 (34), 198 (100), 175 (40), 174 (30), 173 (50), 160 (45), 149 (38), 147 (39), 145 (34).

*Jatrolonas* A (**2**) e B (**3**). P.f. 212-216 °C. Dados espectrais da mistura destes dois epímeros revelaram-se em acordo com valores descritos na literatura<sup>6,7</sup> para estes dois diterpenos. RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ : Tabela 2. EMIE *m/z* (int. rel.): 296 ( $\text{M}^+$ , 100), 281 (47), 268 (15), 267 (20), 253 (70), 239 (58), 238 (34), 227 (22), 226 (15), 225 (45), 221 (14), 197 (23), 171 (26), 165 (16).

*Acetatos das jatrolonas* A (**2a**) e B (**3a**). A mistura de **2** + **3** foi submetida a reação de acetilação com anidrido acético e piridina como usual para obtenção dos derivados **2a** + **3a**, p.f. 116-199 °C. RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ : Tabela 2. EMIE *m/z* (int. rel.): 338 ( $\text{M}^+$ , 100), 323 (10, M-Me), 296 (88), 295 (42), 282 (45), 281 (67), 269 (11), 268 (29), 267 (30), 254 (20), 253 (63), 241 (17), 240 (62), 239 (30), 227 (22), 226 (13), 225 (34), 197 (20), 195 (12), 171 (18), 165 (20).

*Ferulato de pentatriacontanila* (**4**). P.f. 75-77 °C. UV  $\lambda_{\text{max}}$  (EtOH) nm: 245, 293, 330;  $\lambda_{\text{max}}$  (EtOH + AcONa) nm: 250, 300, 335. IV (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3500 (OH), 1720 (COOR), 1630, 980 (E CH=CH), 1600, 1500 (C=C aromáticas). RMN  $^1\text{H}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7,54 (d, J=16,0 Hz, H-7), 7,10 (dd, J=8,5 e J=2,0 Hz, H-6), 7,00 (d, J=2,0 Hz, H-2), 6,90 (d, J=8,5 Hz, H-5), 6,30 (d, J=16,0 Hz, H-8), 5,80 (s, OH), 4,20 (t, J=7,0 Hz,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OC=O}$ ), 4,00 (s, OMe), 1,25 [sl,  $(\text{CH}_2)_{33}$ ], 0,93 (t,  $\text{CH}_3$ ). EMIE *m/z* (int. rel.): 684 (68), 196 (38), 195 (42), 194 (100), 177 (86), 150 (32), 138 (18), 137 (58), 111 (17), 97 (33), 85 (22), 83 (41), 71 (37), 69 (45).

*Acetato do ferulato de pentatriacontanila* (**4a**). O ferulato de pentatriacontanila **4** (20,0 mg) foi acetilado com anidrido acético (1,0 ml) na presença de piridina (1,0 ml). A reação foi realizada a temperatura ambiente durante 24 horas. A execução das etapas subsequentes da maneira usual forneceu o de-

rivado monoacetilado **4a** (18,0 mg), após filtração em coluna de sílica. RMN  $^1\text{H}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7,70 (d, J=16,0 Hz, H-7), 7,15 (sl, 3H-2, 5, 6), 6,50 (d, J=16,0 Hz, H-8), 4,25 (t, J=6,5 Hz,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OC=O}$ ), 3,90 (s, OMe), 2,35 (s, OOC-Me), 1,25 [sl,  $(\text{CH}_2)_{33}$ ], 0,90 (t,  $\text{CH}_3$ ).

*Fraxetina* (**5**). P.f. 234-236 °C (AcOEt-Me<sub>2</sub>CO) [Lit.<sup>7</sup> 231 °C (MeOH)]. UV  $\lambda_{\text{max}}$  (MeOH) nm ( $\epsilon$ ): 231 (14.140), 261 (4.780), 339 (13.900). IV (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : em acordo com valores descritos na literatura<sup>7</sup> para a fraxetina (**5**). RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 3,89 (s, OMe), 6,20 (d, J=9,4 Hz, H-3), 6,70 (s, H-5), 7,82 (d, J=9,4 Hz, H-4). RMN  $^{13}\text{C}$  (50,3 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ): em acordo com dados publicados na literatura<sup>16</sup>. EMIE *m/z* (int. rel.): 208 ( $\text{M}^+$ , 100), 193 (M-Me, 36), 180 (M-CO, 17), 193 (M-Me-CO e/ou M-CO-Me, 22), 137 (29), 104 (40).

*Acetato da fraxetina* (**5a**). A fraxetina (**5**) foi acetilada com anidrido acético e piridina como usualmente e obteve-se **5a**. Os dados de RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): em acordo com valores descritos na literatura<sup>7</sup>. RMN  $^{13}\text{C}$  (50,3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 163,14 (s, C-2), 116,96 (d, C-3), 142,79 (d, C-4), 116,20 (d, C-5), 148,80 (s, C-6), 135,91 (s, C-7), 131,87 (s, C-8), 148,60 (s, C-9), 116,69 (s, C-10), 56,50 (q, OMe), 167,33 [s, (OOC-Me)<sub>2</sub>] e 20,25 [q, (OOC-Me)<sub>2</sub>].

*Propacina* (**6**). P.f. 225-230 °C (MeOH) [Lit.<sup>11</sup> 226-228 °C; lit.<sup>12</sup> 225-227 °C]. RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6,30 (d, J=9,5 Hz, H-3), 7,65 (d, J=9,5 Hz, H-4), 6,56 (s, H-5), 6,9-6,8 (m, H-2' e H-6'), 6,93 (d, J=8,3 Hz, H-5'), 4,66 (d, J=7,8 Hz, H-7'), 4,22 (dq, J=7,8 e 6,1 Hz, H-8'), 1,28 (d, J=6,1 Hz, 3H-9'), 3,86 (s, MeO-6), 3,91 (s, MeO-3'), RMN  $^{13}\text{C}$  (50,3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): em acordo com dados descritos na literatura<sup>16</sup>. EMIE *m/z* (int. rel.): 370 ( $\text{M}^+$ , 10), 233 (18, **6b**), 164 (100, **6c**), 149 (20, **6c-Me**).

*Acetato da propacina* (**6a**). A propacina (**6**) foi tratada com anidrido acético e piridina pelo processo convencional para fornecer o derivado monoacetilado (**6a**). RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6,27 (d, J=9,5 Hz, H-3), 6,57 (d, J=9,5 Hz, H-4), 6,56 (s, H-5), 7,0-6,9 (m, H-2' e H-6'), 7,03 (d, J=8,5 Hz, H-5'), 4,68 (d, J=7,7 Hz, H-7'), 4,18 (dq, J=7,7 e J=6,3 Hz, H-8'), 1,28 (d, J=6,3 Hz, 3H-9'), 3,84 (s, MeO-6), 3,82 (s, MeO-3'), 2,39 (s, MeCOO). RMN  $^{13}\text{C}$  (50,3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 161,00 (s, C-2), 114,08 (d, C-3), 143,71 (d, C-4), 99,99 (d, C-5), 145,77 (s, C-6), 140,05 (s, C-7), 132,30 (s, C-8), 140,05 (s, C-9), 111,59 (s, C-10), 134,51 (s, C-1'), 111,44 (d, C-2'), 151,50 (s, C-3'), 145,77 (s, C-4'), 123,15 (d, C-5'), 120,15 (d, C-6'), 80,94 (d, C-7'), 74,12 (d, C-8'), 17,02 (q, C-9'), 56,23 (q, MeO-6), 55,99 (q, MeO-3'), 169,20 (s, OOC-Me), 20,60 (q, OOC-Me).

*Ácido 3-O-acetilauritólico* (**7**). P.f. > 280 °C [Lit.<sup>9</sup> 301-102 °C]. IV (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3800-2700, 1685 (COOH), 1735, 1245 (R-OOC-Me). RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 5,50 (dd, J=3,0 e J=7,5 Hz, H-15), 4,48 (dd, J=5,0 e 9,0 Hz, H-3), 2,04 (s, OOCMe), 0,95 (s, 2 Me), 0,94 (s, Me), 0,91 (s, 2 Me), 0,88 (s, Me), 0,85 (s, Me). RMN  $^{13}\text{C}$  (50,3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): em acordo com dados descritos na literatura<sup>10</sup>. EMIE *m/z* (rel. int.): 498 ( $\text{M}^+$ , ausente), 438 (1, M-AcOH), 423 (1, M-AcOH-Me), 248 (20, **7b**), 234 (70, **7c**), 203 (25, **7b-COOH**), 189 (100, **7d** e/ou **7e**).

*$\beta$ -sitosterol* (**8**) + *estigmasterol* (**9**). RMN  $^{13}\text{C}$  (50,3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 37,25 (C-1, **8** + **9**), 31,64 (C-2, **8** + **9**), 71,81 (C-3, **8** + **9**), 42,29 (C-4 e C-13, **8** + **9**), 140,73 (C-5, **8** + **9**), 121,72 (C-6, **8** + **9**), 31,89 (C-7 e C-8, **8** + **9**), 50,12 (C-9, **8** + **9**), 36,40 (C-10, **8** + **9**), 21,08 (C-11, **8** + **9**), 39,78 (C-12, **8**), 39,68 (C-12, **9**), 56,75 (C-14, **8**), 56,87 (C-14, **9**), 24,30 (C-15, **8**), 24,38 (C-15, **9**), 28,24 (C-16, **8** + **9**), 56,05 (C-17, **8**),

55,93 (C-17, 9), 11,87 (C-18, 8 + 9), 19,38 (C-19, 8 + 9), 36,16 (C-20, 8), 40,50 (C-20, 9), 19,03 (C-21, 8), 21,20 (C-21, 9), 33,94 (C-22, 8), 138,40 (C-22, 9), 39,12 (C-23, 8), 129,27 (C-23, 9), 45,83 (C-24, 8), 51,23 (C-24, 9), 26,03 (C-25, 8), 31,89 (C-25, 9), 18,76 (C-26, 8), 19,00 (C-26 e C-27, 9), 19,81 (C-27, 8), 23,06 (C-28, 8), 25,42 (C-28, 9), 11,99 (C-29, 8), 12,27 (C-29,9).

#### AGRADECIMENTOS

Este trabalho recebeu apoio do CNPq, CAPES, FAPERJ através da concessão de bolsas de pesquisa (CNPq) e de auxílios (CNPq, CAPES, FAPERJ). Os autores agradecem também ao Prof. Antonio J. Ribeiro, Núcleo de Pesquisa em Produtos Naturais - UFRJ, pelas facilidades oferecidas para obtenção de espectros de massas; ao Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, pelos espectros de massas, IV e UV; aos Professores José Elias de Paula, Universidade de Brasília; e Miramy Macedo, Universidade Federal de Mato Grosso, pela coleta e identificação da *Jatropha elliptica*; e a Osmar Goulart Cunha pela digitação.

#### REFERÊNCIAS

1. Corrêa, M.P.; Penna, L. de A.; *Dicionário das Plantas Úteis do Brasil e das Exóticas Cultivadas*, V. III, Ministério da Agricultura, Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal, Brasil (1984).
2. Odebiyi, O.O.; *Planta Médica* (1980), 144.
3. Kupchan, S.M.; Sigel, C.W.; Matz, M.J.; Renauld, J.A.S.;

- Haltiwanger, R.C.; Bryan, R.F.; *J.Am.Chem.Soc.* (1970), **92**, 4476.
4. Calixto, J.B.; Sant'Ana, A.E.G.; *Phytother. Res.* (1987), **1**, 122.
5. Calixto, J.B.; Sant'Ana, A.E.G.; *Gen. Pharmacol.* (1990), **21**, 117.
6. Purushothaman, K.K.; Chandrasekharen, S.; Maltz, A.; Rycroft, D.S.; *Tetrahedron Letters* (1979), 979.
7. Parthasarathy, M.M.; Saradhi, K.P.; *Phytochemistry* (1984), **23**, 867.
8. Chen, M.; Hou, L.; Zhang, G.; *Chem. Abstr.* (1989), **110**, 21068h. *Zhiwu Xuebao* (1988), **30**, 308.
9. Buckingham, J.; Cooper, C.M. (editores); *Dictionary of Organic Compounds* (5ª edição - 2º Suplemento), Chapman and Hall, New York (1984). p. 263, H-2 0250.
10. Sakurai, N.; Yaguchi, Y.; Inoue, T.; *Phytochemistry* (1987), **26**, 217.
11. Taylor, M.D.; Smith III, A.B.; Furst, G.T.; Gunasekara, S.P.; Bevelle, C.A.; Cordell, G.A.; Farnsworth, N.R.; Kupchan, S.M.; Uchida, H.; Branfman, A.R.; Dailey Jr., R.G.; Sneden, A.T.; *J.Am.Chem.Soc.* (1983), **105**, 3177.
12. Zoghbi, M. das G.B.; Roque, N.F.; Gottlieb, O.R.; *Phytochemistry* (1981), **20**, 180.
13. Arnoldi, A.; Arnone, A.; Merlini, L.; *Heterocycles* (1984), **22**, 1537.
14. Chaurasia, N.; Wichtl, M.; *J.Nat.Prod.* (1987), **50**, 881.
15. Itoh, T.; Yoshida, K.; Tamura, T.; Matsumoto, T.; *Phytochemistry* (1982), **21**, 727.
16. Marques, M.O.M.; Yoshida, M.; *Química Nova* (1990), **13**, 245.