

**TRITERPENOS DA RESINA DE *PROTIUM HEPTAPHYLLUM* MARCH (BURSERACEAE): CARACTERIZAÇÃO EM MISTURAS BINÁRIAS**

Robinson Magalhães Maia, Pedro Rocha Barbosa, Frederico Guaré Cruz, Nídia Franca Roque e Miguel Fascio  
Instituto de Química - Universidade Federal da Bahia - 40170-290 - Salvador - BA

Recebido em 20/7/99; aceito em 8/1/00

**TRITERPENES FROM THE RESIN OF *PROTIUM HEPTAPHYLLUM* MARCH (BURSERACEAE): CHARACTERIZATION IN BINARY MIXTURES.** Eight triterpenes, maniladiol, breine, urs-9(11):12-dien-3 $\beta$ -ol, oleana-9(11):12-dien-3 $\beta$ -ol, 3 $\alpha$ -hydroxy-tirucalla-8,24-dien-21-oic acid, 3 $\alpha$ -hydroxy-tirucalla-7,24-dien-21-oic,  $\alpha$  and  $\beta$  amyrines were isolated as binary mixtures obtained from the chloroform extract of the oil-resin of *Protium heptaphyllum* March. The identification of the compounds was based mainly in  $^{13}\text{C}$  NMR data and mass spectra. The diene and the tetracyclic acid triterpenes were not reported before in the literature as constituents of the studied resin.

**Keywords:** *Protium heptaphyllum*; triterpenes; Burseraceae.

## INTRODUÇÃO

Muitas espécies vegetais se notabilizam pela gama variada de substâncias triterpenoídicas, presentes nos seus órgãos, onde devem desempenhar diferentes papéis.<sup>1</sup> Alguns gêneros da família Burseraceae (*Elaphrium*, *Icica*, *Canarium* e *Protium*) são produtores de resinas oleosas. Estas resinas são conhecidas genericamente como elemi e são constituídas de triterpenos tetracíclicos, como os ácidos elemadienólico e elemadienônico, e pentacíclicos, como  $\alpha$  e  $\beta$  amirinas, maniladiol e breina entre outros<sup>2</sup>.

A espécie *Protium heptaphyllum* é largamente encontrada na região amazônica e produz uma resina oleosa também conhecida como breu branco, almécega do Brasil, goma-limão, etc. Sua utilização é amplamente difundida, sendo usada na medicina popular, como analgésico, cicatrizante e expectorante; na indústria de verniz; na calafetagem de embarcações e em rituais religiosos (incenso). Isto torna, sobretudo, importante o conhecimento de sua constituição química para contribuir com o aproveitamento e controle na medicina e na indústria. A literatura revela a presença de  $\alpha$  e  $\beta$  amirinas, taraxastano-3, 20-diol, taraxastan-3-oxo-20-ol, bem como de sitostenona na resina de *Protium heptaphyllum* March, coletada na reserva da Campina (Manaus-AM)<sup>3</sup>.

Triterpenos são facilmente encontrados na natureza e quando utilizam-se as técnicas cromatográficas usuais, raramente consegue-se o isolamento destes triterpenos puros, sendo estes portanto obtidos, quase sempre, em misturas de difícil resolução. Esta dificuldade pode às vezes ser superada empregando-se as técnicas cromatográficas especiais, como CLAE e CG de alta resolução. Na ausência destas, é possível utilizar-se métodos físicos de análise e identificar-se triterpenos em misturas. Um exemplo é a metodologia desenvolvida por Gallegos Olea e Roque<sup>4</sup>. O emprego desta metodologia, coadjuvada por dados espectrais de RMN de  $^1\text{H}$ , UV, IVTF e EM, tornou possível a identificação de oito triterpenos presentes na resina de *P. heptaphyllum* (Burseraceae), descrita neste trabalho.

## PARTE EXPERIMENTAL

**Procedimentos Experimentais:** nas separações em coluna foi utilizada a técnica de empacotamento a seco tendo como adsorvente gel de sílica 60 (0,063-0,200) da Merck. Nas cromatografias em camada delgada (0,3 mm) analíticas, a fase estacionária utilizada foi gel de sílica GF-254 da Merck. As

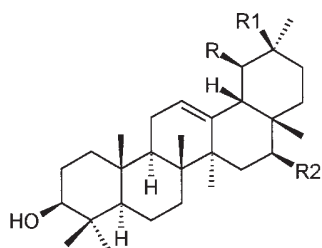
revelações cromatográficas foram feitas através da observação direta das cromatoplacas em câmara com luz ultra-violeta modelo UVGL-58, UVP com comprimento de onda de 254 e 399 nm e por borrifamento das cromatoplacas com o reativo de Liebermann-Burchard. Os espectros na região do infra-vermelho foram obtidos em um espectrômetro III JASCO (Varian) com transformada de Fourier. Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  foram obtidos em espectrômetro Varian operando a 300 e a 75 MHz respectivamente. O  $\text{CDCl}_3$  (SIGMA 99,8%) foi usado como solvente e como referência secundária. Os espectros de massas foram obtidos em espectrômetro Hewlett-Packard 5890 empregando a técnica de impacto eletrônico a 70 eV. O espectro na região do ultra-violeta foi obtido em um espectrofotômetro modelo UVICON 941 PLUS da Kontron Instruments.

**Material Vegetal:** a resina exsudada do tronco da espécie *Protium heptaphyllum* March, foi coletada em Tairú, distrito da ilha de Itaparica, Bahia, em dezembro de 1993 e foi identificada pela botânica Maria Lenise da S. Guedes do Instituto de Biologia da UFBA através da comparação com a exsicata existente no Herbário Alexandre Leal Costa desta universidade.

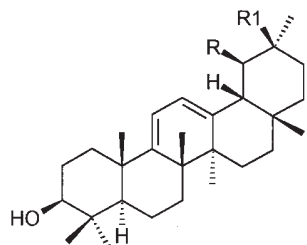
**Isolamento dos Constituintes:** a resina (75,0 g) foi submetida a extração com hexano à temperatura ambiente, sendo o solvente eliminado sob pressão reduzida em evaporador rotativo, obtendo-se um sólido amarelo âmbar (39,0 g). O resíduo insolúvel em hexano, foi solubilizado em clorofórmio, obtendo-se cerca de 36,0 g do extrato clorofórmico.

O extrato solúvel em clorofórmio impregnado em 3,0 g de gel de sílica, foi submetido a uma filtração rápida em coluna de gel sílica 60 Merck (60,0 g), utilizando-se como eluente hexano e misturas de acetato de etila em hexano, com gradiente crescente de polaridade. Duas frações foram trabalhadas, as eluídas com 5% de acetato de etila (FA) e as eluídas com 20% de acetato de etila (FB). FA (7,78g) foi purificada por cromatografia de adsorção em coluna de gel de sílica 60 (60,0 g), usando-se como fase móvel hexano e misturas de acetato de etila em hexano. A fração desta coluna que foi recolhida com 5% de acetato de etila (5,0 g), foi analisada por CCD e apresentou uma única mancha de coloração róseo-avermelhada quando revelada pelo reativo de Liebermann-Burchard. A análise por IVTF, RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  permitiu identificar uma mistura constituída por  $\alpha$  e  $\beta$  amirinas (**1 e 2**). A fração FB (3,0 g), da coluna filtrante inicial, apresentou-se como um sólido branco de aspecto amorfo e foi cromatografada em coluna de gel de sílica 60 (60,0 g), usando-se como eluente misturas de acetato de etila em hexano com gradiente crescente de polaridade. Com hexano / AcOEt (9:1),

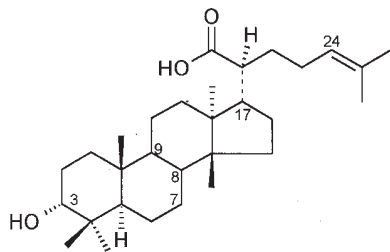
foram recolhidas sete frações, uma das quais (0,062 g) apresentou uma única mancha, quando analisada por CCD (AcOEt/hexano 2:3), após revelação com o reativo de Liebermann-Burchard. A análise desta fração por IVTF, EMIE, RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  permitiu identificá-la como sendo uma mistura dos dióis **3** e **4**. Com hexano / AcOEt (8:2) foram recolhidas várias frações que foram comparadas por CCD. Uma destas frações (0,59 g) que apresentou-se quase pura foi recristalizada com acetona/hexano (3:7) fornecendo um material cristalino (0,036 g). Análise dos dados espectrométricos de UV, IVTF e RMN revelou tratar-se de mistura das substâncias **5** e **6**. A água mãe foi concentrada e o resíduo obtido foi cromatografado, em coluna de sílica gel 60 utilizando-se os mesmos eluentes descritos anteriormente. As frações coletadas com hexano / AcOEt (95:5) forneceram um material puro (0,033 g). A análise dos dados espectrais de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  e IVTF deste material, permitiu identificá-lo como sendo uma mistura dos dois triterpenos tetracíclicos **7** e **8**.



	R	R1	R2
1	CH <sub>3</sub>	H	H
2	H	CH <sub>3</sub>	H
3	CH <sub>3</sub>	H	OH
4	H	CH <sub>3</sub>	OH



	R	R1
5	CH <sub>3</sub>	H
6	H	CH <sub>3</sub>



	$\Delta^8$
7	$\Delta^7$
8	$\Delta^7$

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O extrato clorofórmico da resina de *P. heptaphyllum* foi submetido à separação cromatográfica, originando misturas binárias

de triterpenos. Esta constatação foi feita através da contagem dos sinais presentes nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  totalmente desacoplado, e DEPT (90° e 135°). A identificação dos triterpenos foi conseguida, mediante a comparação desses dados com os descritos na literatura indicada.

A ocorrência da mistura de  $\alpha$  e  $\beta$  amirinas (**1** e **2**) na resina é majoritária em relação aos outros triterpenos. A identificação destes triterpenos foi baseada na análise, usando a metodologia descrita por Olea e col<sup>4</sup>, usando dados de RMN de  $^{13}\text{C}$  e comparação destes com os valores descritos na literatura<sup>5,6</sup>. Os dados de RMN de  $^{13}\text{C}$  estão indicados na Tabela 1.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da mistura de **3** e **4** apresentou sinais simples na região de  $\delta$  0,8 a 1,0 que revelou o caráter triterpênico de seus constituintes. Após a identificação dos sinais de cada terpeno<sup>4</sup> presentes no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , observaram-se os sinais de CH carbinólicos em  $\delta$  66,46 e 65,45, além dos demais sinais semelhantes aos das séries oleanano e ursano. Esta análise permitiu identificar uma mistura de triterpenos dihidroxilados do tipo oleanano e ursano e colocar a segunda hidroxila dos triterpenos na posição 16, em ambos esqueletos carbônicos. Esta posição pôde ser estabelecida mediante a constatação da existência de efeitos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , exercidos pela presença da hidroxila no carbono 16 nas moléculas da  $\alpha$ -amirina (**1**) e da  $\beta$ -amirina (**2**), tomadas como padrão de comparação<sup>5</sup>.

Para a breína (**3**) notam-se diferenças nos deslocamentos químicos em torno de 8 ppm (efeito  $\beta$ ) para C-15, de 5 ppm para C-17 (efeito  $\beta$ ), de 40 ppm para C-16 (efeito  $\alpha$ ), de 6 ppm para C-22 (efeito  $\gamma$ ) e de 7 ppm para C-28 (efeito  $\gamma$ ), quando comparados com os deslocamentos químicos dos carbonos correspondentes da  $\alpha$ -amirina **1** (Tabela 1).

No tocante ao maniladiol (**4**), as interações da hidroxila em C-16 com os carbonos da vizinhança, através dos efeitos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , foram verificadas por comparação com os deslocamentos observados no seu análogo mono-hidroxilado, a  $\beta$ -amirina (**2**). As diferenças aproximadas dos deslocamentos, foram observadas em cerca de 8 ppm para C-15 (efeito  $\beta$ ), de 40 ppm para C-16 (efeito  $\alpha$ ), de 5 ppm para C-17 (efeito  $\beta$ ), de 8 ppm para C-22 (efeito  $\gamma$ ) e de 7 ppm para C-28 (efeito  $\gamma$ ). A presença de efeito  $\gamma$  (proteção) no carbono 28, é o indicativo da configuração  $\beta$  para a hidroxila do carbono 16. Os deslocamentos químicos destes e dos demais carbonos, com suas correspondentes multiplicidades, têm valores concordantes com os da literatura para o maniladiol<sup>6</sup>. Na região do infravermelho, além de outras absorções presentes nas moléculas das  $\alpha$  e  $\beta$  amirinas (**1** e **2**), observaram-se duas vibrações de deformação axial C-O (1029 e 1050  $\text{cm}^{-1}$ ), que podem ser correlacionadas com as hidroxilas em C-3 e C-16.

O espectro de massas da mistura obtido por injeção direta e impacto eletrônico (EMIE) 70 eV, comprova a presença da hidroxila no C-16 em ambas substâncias através da fragmentação típica por retro Diels-Alder ocorrida no anel C (m/z 442  $\rightarrow$  m/z 234), caracterizando a presença de uma ligação dupla em  $\Delta^{12}$  nos respectivos esqueletos, bem como a presença dos grupos hidroxílicos no mesmo anel. A perda da metila (C-28) do carbono 17, origina um cátion formado por um processo de fragmentação em etapa única (m/z 234  $\rightarrow$  m/z 219).<sup>7</sup> Os esqueletos triterpênicos ursano e oleanano e seus respectivos análogos substituídos, por serem isômeros de posição, possuem diferenças apenas na intensidade de alguns fragmentos. Deste modo, o espectro de massas da mistura mostra a presença de picos comuns aos triterpenos **3** e **4**.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da mistura de **5** e **6** apresenta quatro doubletos em  $\delta$  5,42 ; 5,48; 5,54 e 5,56 (J= 6,5 Hz) que correspondem a hidrogênios de ligações duplas conjugadas. A presença de um dieno homoanular nas substâncias foi verificada pelo comprimento de onda máximo da absorção na região do UV da mistura em metanol,  $\lambda_{\text{máx. MeOH}} = 280 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 4.624$ ). Este valor está de acordo com o cálculo aproximado utilizando a regra de Woodward<sup>8</sup> para dienos cisóides.

**Tabela 1.** Dados de RMN de  $^{13}\text{C}$  de **1-8** ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)<sup>a</sup>

	$\delta$ deslocamento químico (ppm)							
C	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
1	38,27	38,27	38,33	38,04	36,83	36,67	32,00	32,95
2	26,78	26,49	26,74	26,74	25,16	27,79	26,67	26,58
3	78,54	78,54	78,44	78,44	78,23	78,21	75,58	75,96
4	38,11	38,14	38,27	38,27	38,41	38,25	37,13	36,89
5	54,70	54,75	54,75	54,75	50,66	50,66	44,35	44,05
6	17,86	17,96	17,82	17,82	17,86	17,86	18,26	23,46
7	32,17	30,78	32,45	32,21	31,64	31,54	28,45	117,72
8	39,17	39,34	39,59	39,41	40,17	37,00	133,85	145,23
9	47,23	47,28	46,53	46,37	154,04	153,80	132,46	47,85
10	36,44	36,46	36,36	36,82	38,18	40,17	36,73	34,35
11	22,89	23,04	22,88	23,02	114,86	115,23	21,01	17,07
12	123,95	121,26	124,60	121,78	122,54	120,23	26,37	30,76
13	139,10	144,68	137,53	143,05	140,72	146,59	42,34	42,89
14	41,26	41,62	43,57	43,31	42,65	42,28	50,52	50,52
15	27,68	27,64	35,51	35,13	27,79	25,16	32,01	31,95
16	26,49	26,16	66,46	65,45	25,66	26,76	28,84	29,75
17	33,26	31,99	38,05	36,81	33,17	31,59	46,50	47,75
18	58,63	47,18	60,29	48,65	56,85	45,11	15,37	12,43
19	39,15*	46,37	39,05	46,11	38,53	46,42	19,36	21,10
20	39,15*	30,57	39,01	30,36	38,95	30,58	44,19	49,19
21	31,82	33,26	30,05	33,70	30,73	34,13	181,10	181,49
22	41,05	36,68	34,71	29,14	40,90	36,57	25,28	25,49
23	27,89	27,89	27,63	27,63	28,19	28,20	24,49	25,28
24	15,17*	15,12*	15,08	15,08	16,88	15,13	26,34	123,20
25	15,17*	15,12*	15,15	14,98	17,11	19,58	30,35	131,58
26	16,39	16,34	16,39	17,08	21,62	20,49	23,17	17,11
27	23,20	25,56	24,01	26,74	24,90	24,90	25,12	25,12
28	28,25	27,64	21,44	20,96	29,18	27,74	23,97	26,83
29	16,39	32,83	17,01	32,70	17,13	23,20	21,75	21,78
30	20,89	22,78	21,44	23,46	20,99	32,66	27,53	27,28

(\*) indica que as respectivas atribuições podem ser revertidas. <sup>a</sup> multiplicidade deduzida com base nos espectros DEPT (90° e 135°).

Os deslocamentos químicos dos carbonos olefínicos no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  em  $\delta$  154,04 (C-9), 140,72 (C-13), 122,58 (C-12) e 114,86 (C-11) são compatíveis com o esqueleto ursa-9(11):12-dieno, e os sinais em  $\delta$  153,80 (C-9) 146,59 (C-13) 120,23, 115,23 (C-11) indicam o esqueleto oleana-9(11):12-dieno. Os deslocamentos dos demais carbonos, com suas correspondentes multiplicidades, foram obtidos através da análise de espectros DEPT (90° e 135°) e são idênticos aos divulgados na literatura para 3 $\beta$ -hidroxi-ursa-9(11),12-dienol (**5**) e 3 $\beta$ -hidroxi-olea-9(11),12-dieno (**6**).

As absorções na região do infravermelho em 1631 e 832  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes ao dieno  $\Delta^{9(11):12}$  presente nos esqueletos ursadieno e oleanadieno confirmam a identificação dos triterpenos **5** e **6** em mistura.

Os hidrogênios carbinólicos presentes nas substâncias **7** e **8** apresentam-se no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  como singletos largos ( $\delta$ : 3,48 e 3,44), ao invés de duplos dubletos como observados nos espectros dos demais triterpenos e que foram atribuídos ao H-3. Através da medida da largura do pico a meia altura  $W_{1/2}$  (6,8 Hz), pôde-se estabelecer a estereoquímica do hidrogênio carbinólico dos triterpenos **7** e **8** como sendo 3- $\beta$  equatorial. Este fato está de acordo com os deslocamentos químicos para o carbono 3 de  $\delta$  75,58 (**7**) e  $\delta$  75,96 (**8**) indicando a configuração axial para a hidroxila a ele ligada nos dois triterpenos. Observa-se ainda naquele espectro a presença de um hidrogênio vinílico (dublete largo) em  $\delta$  5,23 ( $J = 3,3$  Hz), característico de ligação dupla em anel. Um outro hidrogênio apresenta-se como um tripleto em dd 5,07 ( $J = 6,6$  Hz) podendo ser atribuído à presença de uma ligação dupla na cadeia lateral  $\Delta^{24}$  de triterpenos tetracíclicos. Este sinal apresenta

integração aproximadamente duas vezes maior que o sinal em  $\delta$  5,23, sugerindo que o próton vinílico endocíclico está presente em apenas uma das substâncias. Esses dados, assim como a presença das absorções no espectro de infravermelho correspondentes a grupos carboxílicos (1702  $\text{cm}^{-1}$ ), e os sinais em  $\delta$  181,1 e 181,4 presentes no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  são compatíveis com uma mistura constituída por ácidos triterpênicos tetracíclicos.

A análise dos dados mencionados sugere que a substância mais abundante na mistura, seja o ácido 3- $\alpha$ -hidroxi-tirucala-7,24-dien-21-óico (**8**), anteriormente isolado de resinas elemi extraídas de plantas do gênero *Canarium*<sup>11</sup>. Os dados de RMN de  $^{13}\text{C}$  deste ácido só foram descritos quando ele foi isolado de outra espécie de Burseraceae, a *Aucoumea klaineana*<sup>12</sup>. Uma comparação desses dados com os obtidos da mistura, identificou os deslocamentos químicos da substância **8**, e desse modo por exclusão, deixou evidente os deslocamentos químicos de **7** (Tabela 1). Os dados de RMN de  $^{13}\text{C}$  desta última substância, não foram encontrados na literatura, embora o triterpeno já tenha sido isolado anteriormente de outras resinas oleosas<sup>11,13</sup>. Uma análise detalhada dos espectros totalmente desacoplados, DEPT (90° e 135°), bem como pela comparação dos mesmos com os de substâncias análogas descritas na literatura<sup>11,14,15</sup>, permitiu atribuir os deslocamentos químicos aos carbonos de **7**.

O espectro de massas da mistura, forneceu um pico em  $m/e$  456 (25%), seguido da perda de um grupo metílico (15%) e de uma molécula de água, resultando no pico base. Estes dados estão de acordo com as estruturas dos ácidos 3 $\alpha$ -hidroxi-tirucala-8,24-dien-21-óico e 3 $\alpha$ -hidroxi-tirucala-7,24-dien-21-óico respectivamente para **7** e **8**.

## CONCLUSÃO

Este trabalho mostra que utilizando-se, principalmente, os dados de RMN de  $^{13}\text{C}$ , com auxílio de outras técnicas, é possível identificarem-se substâncias triterpênicas em misturas. A dificuldade de separação destas muitas vezes não justifica, quando o objetivo for apenas registrar a composição química da mistura, o gasto de tempo e o de material na obtenção das substâncias puras. Embora não exista trabalho publicado anteriormente relatando a composição química da resina oleosa de *P. heptaphyllum*, há uma comunicação <sup>3</sup> que relata a presença de  $\alpha$  e  $\beta$  amirinas, assim como de taraxastan-3,20-diol, 20-hidroxi-taraxastan-3-ona e sitostenona, em resina de uma planta da mesma espécie, coletada na Amazônia. A diferença na composição química das duas resinas evidencia, mais uma vez, que uma espécie em ambientes diferentes pode elaborar metabólitos secundários diferentes. O ácido 3- $\alpha$ -tirucalalan-21-óico e derivados parecem ser característicos dessas resinas, não tendo sido encontrados em outras partes de plantas da família Burseraceae ou em outras espécies vegetais.

## REFERÊNCIAS

1. Silva, M.; Bittner, M.; Hoeneisen, M.; Becerra, J.; Campos, V.; Gonzalez, F.; Cespedes, C.; Marambio O. ; *Química de los Triterpenos*, Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, Washington, D.C., 1992 p.74
2. Costa, A. F.; *Farmacognosia*, Fundação Calouste-Gulbenkian, 4<sup>a</sup> ed. 1988, p. 840.
3. Susunaga, G.; Siani, A. C.; Pizzolatti, M.; Zoghbi, M. G. B.; Resumos da 18<sup>a</sup> Reunião Anual da SBQ PN 087, Caxambu (MG), 1995.
4. Olea-Gallegos, R.; Roque, N. F.; *Quim. Nova* **1990**, *13*, 278.
5. Seo, S.; Tomita, Y.; Tori, K.; *Tetrahedron Lett.* **1975**, *1*, 7.
6. Mahato, S. B.; Kundu, A P.; *Phytochemistry* **1994**, *37*, 1517.
7. Budzikiewicz, H.; Wilson, J. M.; Djerassi, C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3688.
8. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Identificação Espectrométrica de Substâncias Orgânicas*, 3a ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1979.
9. Matsunaga, S.; Tanaka, R.; Akagi, M.; *Phytochemistry* **1988**, *27*, 535.
10. Shimizu, K.; Amagaya, S. Ogihara, Y.; *Chem. Pharm. Bull.* **1985**, *33*, 3349.
11. Sawadago, M.; Vidal-Tessier, A-M.; Delaveau, P.; *Ann. Pharmaceutique Française* **1985**, *43*, 89.
12. Guang-Yi, L.; Gray, A. I.; Watermann P. G.; *Phytochemistry* **1988**, *27*, 2283.
13. Pardhy, R. S.; Bhattacharya, S. C.; *Indian J. Chem.* **1978**, *16B*, 174.
14. Knight, S. A.; *Org. Mag. Res.* **1974**, *6*, 603.
15. Lin, L-J.; Shiao, M-S.; Yeh, S-F.; *Phytochemistry* **1988**, *27*, 2269.