

## CONSTITUENTES QUÍMICOS DE *Protium paniculatum* (BURSERACEAE).

Maria das G. B. ZOGHBI<sup>2</sup>, Jane B. G. SIQUEIRA<sup>1</sup>, Esther L. A. WOLTER<sup>1</sup>, Orlando L. P. JÚNIOR<sup>1</sup>

**RESUMO** — Dos extratos etéreo e etanólico da casca da madeira de *Protium paniculatum* Engl. foram isolados  $\alpha$  e  $\beta$ -AMIRINA (0,012%),  $\beta$ -sitosterol e stigmasterol (0,003%) e o ácido 3,3'-di-o-metileláxico (0,093%). A presença do ácido 3,3',4-tri-o-metileláxico foi postulada com base na análise do espectro de massas.

**Palavras-chave:** Burseraceae, *Protium*, terpenóides, ácido 3,3'-di-o-metileláxico e ácido 3,3',4-tri-o-metileláxico.

Chemical Constituents of *Protium paniculatum* (Burseraceae).

**SUMMARY** —  $\alpha$ - and  $\beta$ -myrin (0,012%),  $\beta$ -sitosterol and stigmasterol (0,003%), 3,3'-di-o-methylellagic (0,093%) acid were isolated from the bark wood of *Protium paniculatum*. The presence of 3,3',4-tri-o-methylellagic acid was postulate on the of mass spectral analyses.

**Key-words:** Burseraceae, *Protium*, terpenoids, 3,3'-di-o-metilellagic acid and 3,3'-4-tri-o-metilellagic acid.

### INTRODUÇÃO

A família Burseraceae é constituída por cerca de 21 gêneros e mais de 600 espécies (KHALID, 1983). Suas espécies são conhecidas popularmente na região Amazônica pela denominação de “breu”, sendo o gênero *Protium* um dos mais ricos em espécies e o mais abundante na região (CRONQUIST, 1981). De muitas espécies de *Protium* extrai-se a “almécega” ou “elemi”, resina balsâmica que apresenta várias aplicações terapêuticas e também ensetífuga (HOEHNE, 1939). Uma das características do gênero é a produção de amirinas em todas suas partes vegetativas. Além das amirinas já foram isolados lignóides e flavonóides. Suas

essências são compostas por mono- e sesquiterpenóides (KHALID, 1983). Neste trabalho relata-se a identificação de ésteres metílicos do ácido eláxico, além de  $\alpha$ - e  $\beta$ -amirina,  $\beta$ -sitosterol e stigmasterol. Este constitui o primeiro registro do isolamento de derivados do ácido eláxico no gênero *Protium*.

### MATERIAL E METODOS

Um espécimen de *P. paniculatum* foi coletado no km 44 da estrada Manaus-Caracarái, AM e registrado no herbário do INPA sob número 153.241; sua identificação botânica foi feita pelo Dr. Douglas Daly do The New Botanical Garden. A casca da madeira (1050,0g), após secagem à

<sup>1</sup> Museu Emílio Goeldi, Belém Pará.

<sup>2</sup> Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia-INPA, Manaus-AM.

temperatura ambiente e moagem, foi extraída com éter etílico e etanol, fornecendo 11,6 g e 61,4 g de extratos, respectivamente. O extrato etéreo (10,0 g) foi submetido à cromatografia em coluna de sílica gel; eluição com éter de petróleo-benzeno 4:6 forneceu  $\alpha$ - e  $\beta$ -amirina (111,2 mg); eluição com éter de petróleo-benzeno 2:8 forneceu  $\beta$ -sitosterol e estigmasterol (27,1 mg). O extrato etanólico (52,7 g), após separação do resíduo formado, pela adição de metanol-água 9:1 e concentração foi re-extraída com acetato de etila e água fornecendo um precipitado (11,3 g). Parte desse precipitado (5,0 g) foi submetido à separação cromatográfica em coluna de poliamida CS-6 (20,0 g) e uma mistura de benzeno-metanol 30% como eluente. A fração 2 (80,0 mg) forneceu o ácido 3,3'-di-O-metilelágico.

## IDENTIFICAÇÃO DOS CONSTITUÍNTES

A identificação dos triterpenóides e dos fitoesteróides foi feita através da análise por CG/EM (Hewlett Packard 5987A), utilizando-se coluna capilar de sílica fundida SE-54 e H<sup>2</sup> como gás de arraste. O programa de temperatura foi de 50-70° à 2°/min e de 70-300° à 12°/min, utilizando-se uma vazão de 2ml/min. A confirmação da identificação foi feita através de comparação dos TRR e fragmentação no espectro de massas com os de padrões.

O ácido 3,3'-di-O-metilelágico foi identificado através da análise dos seus

dados espectrométricos (EM, IV, RMN<sup>1</sup>H e RMN<sup>13</sup>C), que foram comparados aos do ácido 3,3'-di-O-metil elágico rutinosídeo (4). A presença do ácido 3,3', 4-tri-O-metilelágico foi sugerida através da análise do espectro de massas pela presença dos sinais em 344 daltons (5%), 329 (3%) e 301 (2%).

Ácido 3,3'-di-O-metilelágico - EM: m/z (int. rel.) 330 (M+, C<sup>16</sup>H<sup>10</sup>O<sub>8</sub>, 100), 315(50), 287(12), 149(57), 105(45); IV max cm<sup>-1</sup>: 3300, 2900, 1720, 1200, 1100; RMN<sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 7,57 (s), 4,02 (s); RMN<sup>13</sup>C (300 MHz, DMSO): 158,6 (C-6a, C-6'-a), 152,6 (C-4, C-4'), 141,2 (C-2, C-2'), 140,3 (C-3, C-3'), 112,0 (C-6, C-6'), 111,6 (C-1, C-1'), 111,4 (C-5, C-5'), 60,9 (3-OMe, 3'-OMe).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

No extrato etéreo da casca da madeira de *P. paniculatum* foram identificados os triterpenóides  $\alpha$  e  $\beta$ -amirina além dos fitoesteróides estigmasterol e  $\beta$ -sitosterol.  $\alpha$ - e  $\beta$ -Amirina são constituintes típicos das espécies de Burseraceae, principalmente de suas resinas, já tendo sido isolados de espécies dos gêneros *Aucoumea* (TESSIER *et al.*, 1982), *Boswellia* (XAASAN *et al.*, 1984), *Bursera* (KHALID, 1983), *Canarium* (VIDAL, & DELAVEAU, 1985; HINGE *et al.*, 1985; BANDARANAYAKE, 1980), *Commiphora* (KHALID, 1983; WATERMAN & AMPOFOT, 1985), *Dacryodes* (KHALID, 1983), *Garuga* (BHAT & JOSHI, 1985) e *Protium* (PERNET, 1972).

Do extrato etanólico foi isolado e ácido 3,3'-di-O-metileláico, constituindo o primeiro registro dessa classe de substância no gênero.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Dr. Douglas Daly pela indentificação do material totânico, à Universidade Federal do rio de Janeiro e Universidade do Ceará pela obtenção dos espectros e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo suporte financeiro.

## Bibliografia Citada

- BANDARANAYAKE, W. M. - 1980. Terpenoids of *Canarium zeylanicum*. *Phytochemistry*, 19:255-257.
- BHAT, V. S.; JOSHI, V. S. - 1985. Dammarane triterpenes from the bark of *Commiphora dalzielii*. *Phytochemistry*, 24:2925-2928.
- BINDRA, K. S.; SATTI, N. K.; SURI, O. P. - 1988. Isolation and structures of ellagic acid derivatives from *Euphorbia acaulis*. *Phytochemistry*, 27:2313-2315.
- CRONQUIST, A. - 1981. *An Integrated System of Classification of Flowering Plants*. New York, Columbia University Press. p.804-805.
- HOEHNE, F. C. - 1939. *Plantas e substâncias vegetais tóxicas e medicinais*. São Paulo, Graphicars. 1939.
- HINGE, V. K.; WAGH, A. D.; PAKNIKAR, S. K.; BHATTACHARYYA, S. C. - 1985. Terpenoids - LXXI. *Tetrahedron*, 21:3197-3203.
- KHALID, S. A. - 1983. Chemistry of the Burseraceae. In: WATERMAN, P. G., GRUNDON, M. F. (eds.). *Chemistry and Chemical Taxonomy of the Rutales*. London, Academic Press. p.281-297.
- PERNET, R. - 1972. Phytochimie des Burseraceae. *Lloydia*, 35(3):280-287.
- TESSIER, A. M.; DELAVEAU, P.; PIFFAUT, N. - 1982. Oleoresin of *Aucoumea klaineana*. I. Neutral and Acidic Triterpenes. *Planta Medica*, 44:215-217.
- VIDAL, A. M. T.; DELAVEAU, P. - 1985. Oleoresin of *Canarium schweinfurthii*. *Engl. Ann. Pharm.*, 43:89-96.
- XAASAN, C. F.; MINALE, L.; BASHIR, M.; HUSSEIN, M.; FINAMORE, E. - 1984. Terpenoids of *Boswellia carterii*. *Rend. Accad. Sci. Fis. Mat.*, 51:1-5.
- WATERMAN, P. G.; AMPOFOT, S. - 1985. Dammarane triterpenes from the bark of *Commiphora dalzielii*. *Phytochemistry*, 24:2925-2928.