

Isoflavonas de uma espécie do gênero **Derris** (Leguminosae)

Arnaldo I. da Rocha (1)
Maria das G. B. Zoghbi (2)

Resumo

A raiz de uma espécie de **Derris**, coletada na área do **Campus** da Universidade do Acre, contém alpinumisoflavona e seus 4'-O-metil e 4'-O- γ,γ -dimetilalil derivados, este último inédito como produto natural.

INTRODUÇÃO

O gênero *Derris* Lour. pertencente à tribo Dalbergieae (Leguminosae-Papilionoideae), é pantropical, com representantes na Ásia, África, América e Austrália. Muitas das espécies sul-americanas foram descritas originalmente como pertencentes ao gênero *Lonchocarpus* H.B.K. até ser proposta a reunião dos dois gêneros (Macbride, 1943).

As espécies de *Derris* conhecidas como icotóxicas, destacando-se *D. elliptica* da Indonésia e os timbós brasileiros (*D. urucu* e *D. nicou*) por seu emprego na pesca primitiva, revelaram-se portadoras de flavonóides, dentre os quais se destacam os rotenóides e as isoflavonas. A ocorrência de chalconas e estilbenos em *D. rariflora*, *D. sericea* e *D. floribunda* (Braz Filho *et al.*, 1975); de isoflavonas e 3-aryl-4-hidroxicumarinas em *D. scandens* e *D. robusta* (Cagnin, 1976); e de pterocarpanos e isoflavonas em *D. amazonica* (Braz Filho *et al.*, 1975) e *D. laxiflora* (Cagnin, 1976), preferentemente aos rotenóides, tem dado ensejo a especulações filogenéticas, classificando-se as produtoras de isoflavonas e rotenóides mais primitivas e as que produzem chalconas e estilbenos mais evoluídas (Gottlieb, 1980).

MATERIAL E MÉTODOS

ISOLAMENTO DOS CONSTITUINTES

Um espécimen estéril, coletado no *Campus* da Universidade do Acre, foi identificado

pelo Dr. W. A. Rodrigues como pertencente ao gênero *Derris* e registrado no Departamento de Produtos Naturais do INPA sob o número 578/79. A raiz (200 g) foi extraída (refluxo) sucessivamente, com éter de petróleo, benzeno, clorofórmio e etanol. Tais extrações forneceram respectivamente 1,6 g, 2,1 g, 1,5 g e 1,0 g de extratos.

O extrato benzênico foi cromatografado em uma coluna de sílica (100g) usando-se um gradiente de éter de petróleo/clorofórmio. Eluição com éter de petróleo (frações de 50 ml) forneceu o composto *1b*; eluição com éter de petróleo/clorofórmio (1:1) forneceu o composto *1c*. O extrato clorofórmico foi cromatografado em uma coluna filtrante de sílica (30g) com uma mistura de benzeno/acetona (9:1). As frações (20ml) 8 e 9 forneceram o composto *1a*.

DETERMINAÇÕES ESTRUTURAIS:

Alpinumisoflavona (1a): A combinação dos dados fornecidos no UV (227 e 283 nm), IV (1650, 1610, 1510 e 1460 cm^{-1}) e RMP (8,08 δ , s, H-2) indicaram o esqueleto isoflavônico. O espectro de RMN de ^1H indicou ainda a presença de duas hidroxilas, sendo uma em ponte, através dos sinais em 13,50 δ e 8,45 δ . A ausência de um sistema *orto/orto* ou *orto/para* dihidroxilado foi caracterizada pelos deslocamentos observados no espectro no UV com a adição de NaOH e regeneração da curva com HCl. Os deslocamentos batocrômicos causados pela adição de AlCl_3 indicaram a presença de -OH em C-5. O espectro de RMN de ^1H revelou também a presença de um sistema AA'BB' através dos sinais em 7,35 δ (d, J=9Hz, H-2' e H-6'), 6,84 δ (d, J=9Hz, H-3' e H-5') e de um sistema dimetilcromeno através dos sinais

(1) — Fundação Universidade do Amazonas (FUA) — Manaus.
(2) — Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Manaus.

em 6,68 δ (d, J=10Hz, H-4'), 5,70 δ (d, J=10Hz, H-3') e 1,40 δ (s, 6H), além de um próton aromático através de um sinal em 6,25 δ (s, 1H). O EM apresentou fragmentos de m/z 118 (1) e m/z 203 (2), confirmando as hipóteses anteriores e tornando possível a formulação das estruturas 1a e 1a'.

O resultado positivo do teste de Gibbs e os deslocamentos dos sinais dos prótons olefínicos do sistema cromênico, através da obtenção do derivado diacetilado, de 6,68 para 6,35 δ e de 5,70 para 5,60 δ , foram decisivos na escolha da estrutura 1a, da alpinumisoflavona, isolada anteriormente de *Laburnum alpinum* (Jackson *et al.*, 1971).

4'-O-Prenilalpinumisoflavona (1c): Os espectros no UV, IV, RMN de ^1H e EM indicaram uma grande semelhança estrutural com a alpinumisoflavona. O espectro de RMN de ^1H difere do da alpinumisoflavona pela ausência do sinal em 8,45 δ correspondente ao próton hidroxílico em C-4', e a presença de um sistema γ,γ -dimetilalila indicado pelos sinais em 1,80 δ (s, 3H), 1,75 δ (s, 3H), 4,50 δ (d, J=7Hz, 2H) e de um sinal correspondente à um próton entre 5,4-5,8 δ encoberto pelo sinal correspondente a H-3" e revelado pela integração. O EM apresentou o ion molecular com uma diferença de 68 u.m.a. a mais em relação ao observado para a alpinumisoflavona. Esta diferença foi mantida em relação ao ion correspondente ao fragmento 1. Donde se concluiu a presença da 4'-O-prenilalpinumisoflavona.

4'-O-Metilalpinumisoflavona (1d): Como no caso anterior foi evidente a semelhança estrutural com a alpinumisoflavona. As diferenças observadas no espectro de RMN de ^1H foram a ausência da hidroxila em C-4' e a presença de um sinal em 3,75 δ (s, 3H) atribuível a uma metoxila. Foi também observada uma diferença entre o ion molecular e o fragmento 1 da alpinumisoflavona e os fragmentos correspondentes de 1c, de 14 u.m.a. O conjunto dos dados indica a presença da 4'-O-metilalpinumisoflavona.

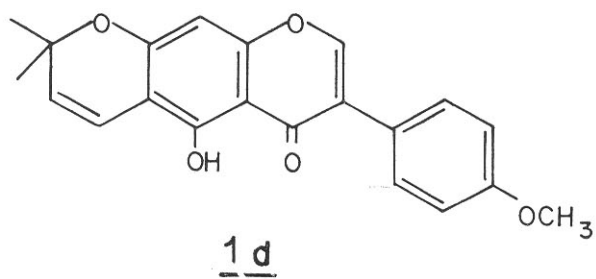
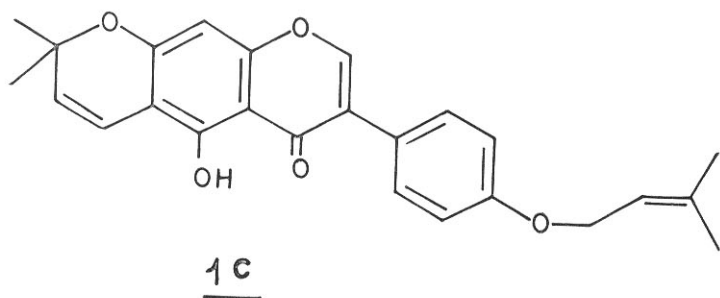
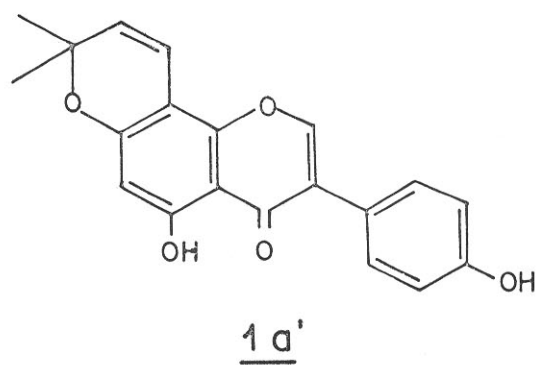
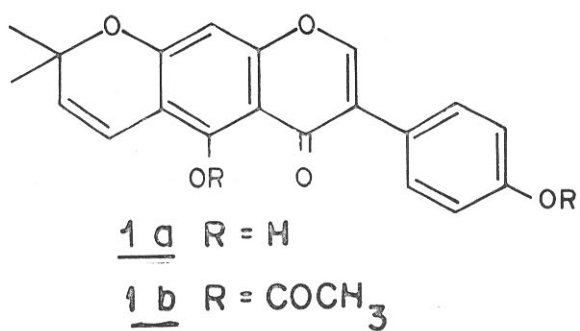
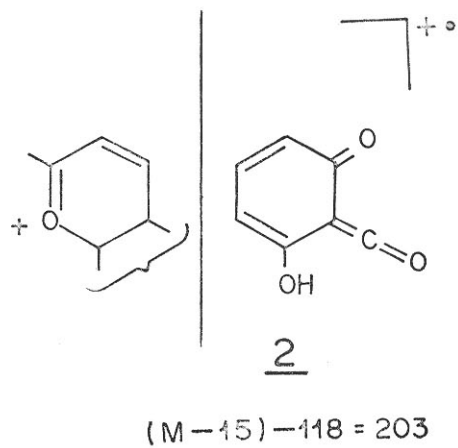
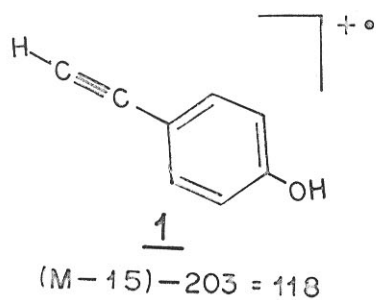
PARTE EXPERIMENTAL

Alpinumisoflavona (1a) — Cristalina, amarela, p. f. 209-212°C (hexano/acetona) (lit.

213°C, Jackson *et al.*, 1971); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (nm) 283 (ϵ 11.600), 225 (ϵ 6.600), 201 (ϵ 8.200); $\gamma_{\text{max}}^{\text{EtOH+NaOH}}$ (nm) 335, 290; $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH+NaOH+HCl}}$ (nm) 283, 225, 201; $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH+AlCl}_3}$ (nm) 361, 289, 200; IV $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}) 3400, 1650, 1610, 1570, 1510, 1460; RMN de ^1H [$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ] 13,50 (s, 5-OH), 8,45 (s, 4'-OH), 7,35 (d, J=9Hz, 2'-H e 6'-H) 6,84 (d, J=9Hz, 3'-H e 5'-H), 6,68 (d, J=10Hz, 4"-H), 6,25 (s, 8-H), 5,70 (d, J=10Hz, 3"-H), 1,40 (s, 2-CH₃); EM, m/z (%) 336 M⁺ (23), 231 (100), 292 (17), 203 (10), 161 (46), 118 (7).

Diacetato da alpinumisoflavona (1b) — alpinumisoflavona foi acetilada com anidrido acético e piridina de acordo com a técnica usual fornecendo a 5,4'-di-O-acetilalpinumisoflavona. Cristalina, incolor, p. f. 217-220°C (acetona); IV $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}) 2920, 1760, 1750, 1640, 1620, 1510, 1370, 1220, 1200; RMN de ^1H (CDCl_3 , δ) 7,6 (s, 2-H), 7,3 (d, J=9Hz, 2'-H e 6'-H), 6,95 (d, J=9Hz, 3'-H e 5'-H), 6,55 (s, 8-H), 6,35 (d, J=10Hz, 4"-H), 5,60 (d, J=10Hz, 3"-H), 2,37 (s, -OCOCH₃), 2,23 (s, -OCOCH₃), 1,43 (s, 2-CH₃); EM, m/z (%) 378 M⁺ (27), 363 (82), 321 (57), 203 (9), 118 (10).

4'-O-Prenilalpinumisoflavona (1c) — Cristalina, amarela, p.f. 134-135°C (éter de petróleo/acetado de etila); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (nm) 282 (ϵ 15.100), 226 (ϵ 8.400), 202 (ϵ 12.100); $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH+NaOH}}$ (nm) 330, 287; $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH+NaOH+HCl}}$ (nm) 282, 226, 202; $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH+AlCl}_3}$ (nm) 357, 286, 202; $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}) 3400, 1650, 1610, 1570, 1510, 1460; RMN de ^1H (CDCl_3 , δ) 13,00 (s, 5-OH), 7,70 (s, 2-H), 7,32 (d, J=9Hz, 2'-H e 6'-H), 6,87 (d, J=9Hz, 3'-H e 5'-H), 6,62 (d, J=10Hz, 4"-H), 6,23 (s, 8-H), 5,53 (d, J=10Hz, 3"-H), 5,40 — 5,80 (1H), 4,50 (d, J=7Hz, 2H), 1,80 (s, -CH₃), 1,75 (s, -CH₃), 1,45 (s, 2-CH₃); EM, m/z (%) 404 M⁺ (27), 389 (1), 336 (11), 321 (51), 292 (2), 203 (7), 118 (4), 69 (75), 41 (100).



4'-O-Metilalpinumisoflavona (1d) — Cristalina, amarela, p. f. 137-139°C (acetado de etila) (lit. 135°-136°C Vilain C. *et al.*, (1975); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (nm) 282 (ϵ 10.300), 226 (ϵ 5.700), 201 (7.300); $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH+NaOH}}$ (nm) 286; $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH + NaOH + HCl}}$ (nm) 282, 226, 201; $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH + AlCl}_3}$ (nm) 360, 290; IV $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}) 1640, 1610, 1560, 1500, 1460; RMN de ^1H (CDCl_3 , δ) 13,00 (s, 5-OH), 7,80 (s, 2-H), 7,43 (d, $J=9\text{Hz}$, 2'-H e 6'-H), 6,93 (d, $J=9\text{Hz}$, 3'-H e 5'-H), 6,72 (d, $J=10\text{Hz}$, 4''-H), 6,30 (s, 8-H), 5,58 (d, $J=10\text{Hz}$, 3''-H), 3,75 (s, -OCH₃), 1,45 (s, 2-CH₃); EM, m/z (%) 350 M⁺ (21), 335 (100), 320 (6), 292 (8), 202 (13), 167 (63), 152 (22), 146 (35), 132 (22), 118 (10), 117 (16).

SUMMARY

The roots of a *Derris* species, collected in the area of the campus of the Universidade do Acre, contains alpinumisoflavone and its 4'-O-methyl and 4'-O- γ,γ -dimethylallyl derivatives.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- MACBRIDE, J.F.
1943 — Flora do Peru-Leguminosae. *Field Museum of Natural History — Botany*, Vol. 13, Parte 3, 507p.
- BRAZ FILHO, R.; GOTTLIEB, O.R.; MOURÃO, A.P.; ROCHA, A.I. da; OLIVEIRA, F.S.
1975 — Flavonoids from *Derris* species. *Phytochemistry*, 14, 1454-1456.
- CAGNIN, M.A.H.
1976 — *Sistemática Bioquímica — Critérios quimio-taxonomicos com base em isoflavonóides*. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- GOTTLIEB, O.R.
1980 — Towards a scientific status for micromolecular systematics. *Acta Amazonica*, 10 (4): 845-862.
- JACKSON, B.; OWEN, P.J.; SCHEINMANN, F.
1971 — Extractives from Poisonous British Plants. Part I. The structure of alpinumisoflavone, a new pyranisoflavone from *Laburnum alpinum* J. Presl. *J.C.S.C.*, 20, 3389-92.
- VILAIN, C. & JADOT, J.
1975 — Isoflavones de *Calopogonium mucunoides*. Structure d'une nouvelle 6'', 6''-dimethylpyrano-isoflavone. *Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège*. 44 (34): 306-309.

(Aceito para publicação em 06/05/82)