

"ISOLAMENTO DE ANTRAQUINONAS DE *HEMOROCALLIS FULVA*. LILIACEAE"^a

CÉSAR CORNÉLIO ANDREI^b
RAIMUNDO BRAZ FILHO^c

RESUMO

Dos bulbos de Hemerocallis fulva, planta herbácea da família Liliaceae, cinco substâncias foram isoladas, b-sitosterol e quatro antraquinonas. As determinações estruturais das antraquinonas foram deduzidas pelas análises de dados espectrais de infravermelho, ressonância magnética nuclear (¹H) e massas.

PALAVRAS-CHAVE: Hemerocallis fulva, Liliaceae e antraquinonas.

1 - INTRODUÇÃO

O gênero *Hemerocallis* da família Liliaceae tem sido pouco estudado quanto a composição química dos metabólitos secundários. Constam na literatura apenas três trabalhos que indicam, em todos, a presença de antraquinonas^{1, 2 e 3}.

As antraquinonas são consideradas como uma classe de substâncias que alcança interesse no campo industrial e farmacológico.

Sob o aspecto industrial encontram utilização como corantes, agentes de dispersão ou distribuição e uniformização de cores em fibras e cristais líquidos⁴. Neste particular ressalta-se a importância da 2-aminoantraquinona (2-AAQ) como intermediária na síntese de corantes, servindo como substrato direto para uma série de pigmentos feitos comercialmente nos EUA⁵.

Quanto ao interesse farmacológico, o estudo químico de diversas plantas medicinais revelou presença de antraquinonas tais como o crisofanol, emodina, parietina e reina⁶.

Antraciclina, substâncias com núcleo antraquinônico, mostraram-se ativas contra o tripanossoma, sendo a daunorubicina uma das mais potentes com atividade "in vitro" em concentrações nanomolares⁷.

Antraquinonas com características estruturais específicas apresentam atividade anti-carcinogênica devida a interação N-O-O entre oxigênios de carbonila, hidroxila e quelatogênica e NH de um aminoácido ou cadeia lateral. Exemplo disto é a doxorubicina (andriamicina) que já é utilizada no tratamento de certos tipos de câncer⁸.

2 - METODOLOGIA

A coleta do material vegetal foi realizada em Friburgo, RJ. A planta identificada como *Hemerocallis fulva*, teve classificação na própria floricultura uma vez que tratava-se de espécime ornamental.

Foram utilizados apenas os bulbos, que após secagem e moagem foram submetidos a extração com metanol, seguido de filtração em coluna de sílica com os eluentes benzeno, clorofórmio e metanol.

Os eluatos benzênico (5,2g) e clorofórmico (7,5g) foram submetidos a novos fracionamentos em coluna de sílica eluídos respectivamente com benzeno, clorofórmio e metanol, em ordem crescente de polaridade.

As frações obtidas elaboradas através de cromatografia preparativa em coluna úmida e seca e camada delgada até purificação das substâncias. O critério de pureza das substâncias isoladas foi o aparecimento de único "spot" em cromatografia de placa analítica e a precisão do ponto de fusão observado (Kofler).

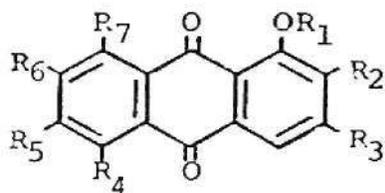
3 - RESULTADOS

Do eluato benzênico foram isoladas: crisofanol (I), 1,6,7-triidroxi-3-hidroximetilantraquinona (II), 1,8-diidroxi-2,7-dimetoxi-3 metilantraquinona (III) e b-sitosterol-1-metoxi-3-metil-antraquinona (IV).

^a Este trabalho é parte da dissertação de mestrado de César Cornélio Andrei apresentada e aprovada no Instituto de Química da UFRRJ. Os autores desejam agradecer ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro, ao Prof. Antônio Jorge R. da Silva, NPPN-UFRJ, pela obtenção dos espectros de ¹V, RMN¹H e EM e ao Sr. Paulo Athaide pela doação do material vegetal para estudos.

^b Departamento de Química/CCE — Universidade Estadual de Londrina

^c Departamento de Química/UFRRJ.



- I – $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = R_6 = H$; $R_3 = CH_3$ e $R_7 = OH$
 II – $R_1 = R_2 = R_4 = R_7 = H$; $R_3 = CH_2OH$ e $R_5 = R_6 = OH$
 III – $R_1 = R_4 = R_5 = H$; $R_2 = R_6 = OCH_3$; $R_3 = CH_3$ e $R_7 = OH$
 IV – $R_1 = R_3 = CH_3$; $R_2 = R_6 = R_7 = H$ e $R_4 = R_5 = OH$

Das quatro antraquinonas apenas a I (crisofanol) já foi relatada na literatura⁷.

A determinação estrutural de I, II, III e IV foi feita com base na análise de espectros de infravermelho, ressonância magnética nuclear de hidrogênio e massas. A iden-

ficação do β -sitosterol foi feita por comparação com padrão autêntico envolvendo cromatografia em camada delgada analítica e ponto de fusão misto (135–136^o).

Dados espectrométricos:

I – p.f. 203–205^o; IV (KBr, cm^{-1}) 1680, 1630 e 1480, RMN¹H (100MHz, $CDCl_3$, δ) 2,40 (s), 7,02 (sl), 7,22 (dd, $J = 9$ e 2Hz), 7,58 (sl), 7,60 (t, $J = 9$ Hz), 7,75 (dd, $J = 9$ e 2Hz), 11,92 (s) e 12,04 (s) e EM (m/z) 254, 239, 237, 266 e 198.

II – p.f. 241 – 245^o; IV (KBr, cm^{-1}) 1670, 1630 e 1480; RMN¹H (100 MHz, $CDCl_3 + (CD_3)_2CO$, δ) 4,37 (s), 5,34 (s), 7,36 (d, $J = 2,5$ Hz), 7,75 (s), 7,78 (d, $J = 2,5$ Hz) e 12,08 (s) e EM (m/z) 286, 269, 258 e 239.

III – p.f. 218–220^o; IV (KBr, cm^{-1}) 1680, 1630 e 1480; RMN¹H (100 MHz, $CDCl_3 + (CD_3)_2CO$, δ) 2,40 (s), 4,01 (s), 4,04 (s), 7,37 (d, $J = 9$ Hz), 7,67 (s), 8,10 (d, $J = 9$ Hz), 12,10 (s) e 13,00 (s) e EM (m/z) 314, 299, 297, 284 e 269.

IV – p.f. 213–216^o; (KBr, cm^{-1}) 1690, 1630 e 1450; RMN¹H (100 MHz, $CDCl_3$, δ) 2,46 (s), 4,04 (s), 7,08 (sl), 7,34 (d, $J = 10$ Hz), 7,61 (sl), 8,10 (d, $J = 10$ Hz) e 12,74 (s) e EM (m/z) 284, 266, 254, 239 e 237.

ABSTRACT

From the bulbs of *Hemerocallis fulva* an herbaceous plant of the Liliaceae family, five compounds have been isolated, β -sitosterol and four anthraquinones. The structures of the anthraquinones were determined by analyses of infrared, nuclear magnetic resonance (¹H) and mass spectral data.

KEY-WORDS: *Hemerocallis fulva*, Liliaceae e anthraquinones.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – MISHCENKO, N. P.; KRIVOSHCHKOVA, O. E. Pigments of *Hemerocallis minor* roots. *Khim. Prir. Soedin.*, n.6, p. 829–830. Apud *Chem. Abstracts*, v. 94, n. 21, p. 389, 171047r. (resumo).
- 2 – XIU, S.; MA, H.; WANG, X.; et al. Study on active constituents in the roots of *Xiao Xuan Cao* (*Hemerocallis minor*, Hill). *Zhongcaoyao*, v. 13, n. 2, p. 1–4, 1982. Apud *Chem. Abstracts*, v. 97, n. 13, p. 335, 107026t. (resumo).
- 3 – HE, X.; YU, Q.; ZHAO, Z.; et al. Isolation and structure of a new anthraquinone from the roots of *Hemerocallis citrina*, Baroni (Liliaceae). *Zhiwu Xuebao*, v. 24, n. 2, p. 154–158, 1982. Apud *Chem. Abstracts*, v. 97, n. 13, p. 336, 107044x. (resumo).
- 4 – BAHADUR, B.; SARNA, R. K.; BHIDE, V. G. Guest-host of pleochloric dyes in liquid crystal mixtures E8 of pleochloric dyes in liquid crystal mixtures E8 and PCH–1132. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, v. 75, n. 1–4, p. 121–132, 1981.
- 5 – RAMANATHAN, R.; REDDY, T. V.; WEISBURGER, E. K. Alterations in drug-metabolizing enzymes during feeding of the carcinogen 2 – aminoanthraquinone. *Toxicol. Appl. Pharm.*, v. 60, p. 204–212, 1981.
- 6 – MOSSA, J. S.; AL-YAHYA, M. A.; AL-MESHAL, I. A.; et al. Phytochemical and biological screening of Saudi medicina plants. Part. 5. *Fitoterapia*, v. 54, n. 4, p. 147–152, 1983.
- 7 – WILLIAMSON, J.; SCOTT-FINNIGAN, T. J. Trypanocidal activity of daunorubicin and related compounds. *Nature*, v. 292, n. 5822, p. 466–467, 1981.
- 8 – NISHIO, A.; DE FEO, F.; CHENG, C. C.; et al. Sister-chromatid exchange and chromosomal aberrations by DHAQ and related anthraquinone derivatives in Chinese hamsters ovary cells. *Mutat. Res.*, v. 101, n. 1, p. 77–86, 1982.