

Novas Saponinas Triterpênicas de Mandacaru (*Cereus jamacaru*)

Novel Triterpene Saponins from Mandacaru (*Cereus jamacaru*)

Analu F. de S. Brito,^a Thalisson A. de Souza,^a Laiane C. O. Pereira,^a César A. G. Dantas,^a Yuri M. do Nascimento,^a Maria de F. Agra,^b Alecksandra V. de Lacerda,^c Raimundo Braz-filho,^e Marcelo S. da Silva,^a Josean F. Tavares,^{a,#} Lucas S. Abreu^{a,d,*}

^a Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências da Saúde, Instituto de Pesquisa em Fármacos e Medicamentos, Via Ipê Amarelo, Cidade Universitária, Campus I, CEP 58050-585, João Pessoa - PB, Brasil

^b Universidade Federal da Paraíba, Centro de Biotecnologia, Departamento de Biotecnologia, Via Ipê Amarelo, Cidade Universitária, Campus I, CEP 58050-585, João Pessoa-PB, Brasil

^c Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido, Unidade Acadêmica de Tecnologia do Desenvolvimento, Rua Francisco Braz, Frei Damião, CEP 58540-000, Sumé-PB, Brasil

^d Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Rua Outeiro de São João Batista, Campus do Valonguinho, Centro, CEP 24020-141, Niterói-RJ, Brasil

^e Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Rodovia BR 465, km 07 - Zona Rural, CEP 23890-000, Seropédica-RJ, Brasil

*E-mail: [*abreu_lucas@id.uff.br](mailto:abreu_lucas@id.uff.br); josean@lff.ufpb.br

Recebido em: 31 de Outubro de 2022

Aceito em: 21 de Fevereiro de 2023

Publicado online: 20 de Junho de 2023

Mandacaru (*Cereus jamacaru*) is a Cactaceae species widely used as food and for medicinal purposes in Brazilian's northeastern region. Nevertheless, only a few alkaloids were identified from this plant. Hence, the knowledge regarding their chemical diversity remains scarce. In view of the importance of mandacaru for Brazilian semiarid region this work aimed to reinvestigate the chemical composition of *C. jamacaru* applying modern phytochemical tools. To achieve this main goal, the extract of the cladodes was obtained and chromatographed over Sephadex LH-20. After that, the main fractions were analyzed by High Pressure Liquid Chromatograph (HPLC) and Mass Spectrometry (MS). These analyses combined allowed the detection of two saponins, jamacarusesides A and B, which were isolated and fully characterized based on 1D and 2D Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and high resolution mass spectrometry (HRMS) data, as well as their fragmentation patterns obtained from HPLC-ESI-MS/MS. In summary, this work contributed to extend the current knowledge about the chemical composition of *Cereus jamacaru* and cactaceae family.

Keywords: Mandacaru; saponins; alkaloids; caatinga

1. Introdução

Cereus jamacaru (Cactaceae) é uma espécie nativa do Brasil descrita pela primeira vez no século XVII em *Historia Naturalis Brasiliae* por Piso e Marcgrave¹. Os indígenas chamaram esta planta de “mandacaru”, que significa “espinhos perigosos”, uma clara referência à anatomia das espécies de cacto. Devido a sua resistência a zonas climáticas áridas e ampla distribuição na caatinga, o mandacaru se tornou parte da identidade cultural do Nordeste brasileiro, citado em poemas e canções populares representando a resiliência deste povo.

Além dos aspectos culturais, *C. jamacaru* é utilizado para alimentar gado bovino, ovino e caprino, principalmente nas estações secas, servindo como alternativa de baixo custo para garantir a sobrevivência dos rebanhos^{2,3}. Suas frutas, ricas em proteínas e carboidratos, são apreciadas pela população e mostram potencial para desenvolvimento de produtos na indústria alimentícia^{4,5}.

No contexto medicinal, as decocções das raízes e cladódios do mandacaru são usadas para tratar problemas uretrais, pedras vesiculares, inflamação e problemas do trato respiratório⁶⁻⁸. Apesar disso, os estudos sobre sua composição química ainda são limitados e apenas três substâncias (tiramina, *N*-metiltiramina e dimetiltiramina) foram identificadas a partir do *C. jamacaru*⁹.

Sendo assim, este trabalho visa reinvestigar a composição química da espécie *C. jamacaru* por meio de técnicas cromatográficas, espectroscópicas e hifenadas, com o intuito de obter uma visão mais ampla da quimiodiversidade presente nesta planta de importância histórica, cultural, econômica e medicinal.

2. Experimental

2.1. Procedimentos gerais

A rotação óptica foi obtida num polarímetro Jasco P-2000 (Jasco, Easton MD) em MeOH a 25 °C. Os espectros de RMN unidimensionais e bidimensionais foram obtidos no espectrômetro BRUKER AVANCE III HD (400 MHz e 100 MHz). CD₃OD foi utilizado como solvente deuterado e o sinal do solvente residual não deuterado como referência. Para obtenção dos espectros de massas das substâncias foram utilizados espectrômetros de massas de alta e baixa resolução da marca Bruker, modelo microTOF II e Ion-Trap AmazonX (Bruker, Billerica, MA, USA),

respectivamente, pela técnica de Ionização por Eletrospray modo negativo. O isolamento, purificação e análise dos constituintes químicos foram realizados utilizando métodos cromatográficos como: cromatografia em coluna (CC) cromatografia em camada delgada analítica (CCDA) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

Para as CC utilizou-se sílica gel (Silicycle® de partículas com dimensões entre 0,063-0,2 mm ou 0,04-0,063 mm). Para CCDA foram utilizadas placas comerciais de sílica gel (Whatman, Maidstone, UK), em camadas de 0,25 mm de espessura sobre suporte de alumínio (20x20 cm). As substâncias em análise foram evidenciadas pelo uso de radiação ultravioleta nos comprimentos de onda de 254 e 366 nm (aparelho de marca Boitton) como também por impregnação das placas em cubas de vidro, saturadas por vapor de iodo.

A cromatografia líquida de alta eficiência em escala analítica foi realizada em um Prominence Shimadzu contendo duas bombas LC20AD, um autoinjeter SIL20AHT, um detector DAD SPD-M20A e uma controladora do tipo CBM20A. Em escala semi-preparativa, foi utilizado um HPLC (Shimadzu) contendo duas bombas LC10ADvp, um detector DAD SPD-10AV e uma controladora do tipo SCL-10Avp.

2.2. Material vegetal e extração

O material vegetal (1,5 Kg), composto pelos cladódios de *C. jamacaru* foi coletado em Serra Branca- PB (7° 29' 14" Sul, 36° 39' 51" Oeste) em maio de 2017 e identificado pela Prof^a Maria de Fátima Agra. Em seguida, uma exsicata foi depositada no herbário Prof. Lauro Pires Xavier na Universidade Federal da Paraíba e registrado como Agra et al. 341. O acesso foi registrado no Sistema Nacional de Gestão do Patrimônio Genético e do Conhecimento Tradicional Associado (SisGen) sob o código A241001.

Após secagem em estufa de ar circulante, por 72 h a 50 °C, o material seco (1,1 kg) foi moído e submetido à extração com etanol 95% (3,0 L), 3x por 72 h, à temperatura ambiente. A solução extraída foi concentrada sob pressão reduzida a 40 °C, resultando em 63,2 g de extrato etanólico bruto. Uma porção do extrato bruto (53,0 g) foi solubilizada em MeOH-H₂O (7:3 v/v) e particionada sucessivamente com n-hexano, CH₂Cl₂ e AcOEt (Synth, Diadema, Brasil). As soluções resultantes foram concentradas sob pressão reduzida a 40 °C.

2.3. Isolamento

A fração solúvel em AcOEt (3,0 g) foi submetida a separação em coluna contendo Sephadex® LH-20 (Merck, Darmstadt, Alemanha); metanol foi utilizado como fase móvel. Sessenta e sete frações foram obtidas deste procedimento, todas as frações foram analisadas por cromatografia em camada delgada (CCD). As placas foram eluídas com misturas binárias de n-hexano-AcOEt e AcOEt-MeOH, em seguida analisadas em câmara de UV

(Equilam, Diadema, Brasil) nos comprimentos de onda de 254 e 360 nm e reveladas com vapor de iodo.

As frações 5-10 e 11-25 foram analisadas por Cromatografia Líquida de Alto Desempenho (CLAE), Shimadzu (Kyoto, Japão), acoplado espectrometria de massas com ionização por eletrospray (IES) Amazon X (Bruker Daltonics, Billerica, MA, EUA), modo positivo e negativo. A eluição foi realizada utilizando gradiente de água ultrapura acidificada com ácido fórmico 0,1%, solvente A, e metanol (Biograde, Durham, EUA), solvente B. A fase estacionária foi composta por C₁₈ Kromasil, Bohus, Suécia (250 mm x 4,6 mm x partículas de 5 µm). O Padrão de fragmentação (MSⁿ) foi obtido de acordo com os seguintes parâmetros: capilar 4,5 kV, IES em modo positivo e negativo, deslocamento final da placa 500 V, nebulizador de 40 psi, gás seco (N₂) com vazão de 8 mL/min e uma temperatura de 200 °C. A fragmentação do CID, no Amazon X, foi obtida no modo MS/MS automático usando o modo de resolução melhorada para MS e MS/MS. Os espectros (*m/z* 50- 1000) foram registrados a cada 2 s. As análises do EMAR-IES foram realizadas seguindo os mesmos parâmetros mencionados acima.

Para isolamento das substâncias foi utilizada uma coluna de fase reversa (250 mm x 10 mm x partículas de 5 µm) da marca Kromasil, Bohus, Suécia. A fase móvel foi composta por água ultrapura acidificada com 0,1% de ácido fórmico (solvente A) e metanol (solvente B) em gradiente, 0-60 min (50-60%B), 60-63 min (60-100%B), 63-85 min (100-100%B) com fluxo de 0,6 mL/min. Posteriormente, o método foi escalonado para CLAE semi-preparativo (Kromasil; 250 mm x 10 mm x partículas de 5 µm) e levou ao isolamento das substâncias 1 (2,3 mg) e 2 (1,1 mg).

3. Resultados e Discussão

A ocorrência de amins e amins metiladas em espécies de cactáceas é bem descrito na literatura.^{10,11} A análise dos espectros de massa da fração 5-10, permitiu a observação de três íons com *m/z* 121, 153 e 166 [M+H]⁺ no tempo de retenção de 11min. Estes íons percussores indicaram a presença de tiramina, *N*-metiltiramina e hordenina, substâncias anteriormente descritas em *C. jamacaru*.^{9,12} Além disso, durante o processo de fracionamento, a tiramina foi isolada e posteriormente caracterizada por RMN de ¹H e ¹³C (material suplementar).

Nas frações 11-25 a análise por espectrometria de massa permitiu a identificação dos íons [M-H]⁻ *m/z* 923,41 e 909,44 com tempo de retenção de 37,4 e 74,0 min, respectivamente. Estes apresentaram perfis diferentes do observado para as substâncias relatadas em *C. jamacaru* e guiaram ao isolamento por CLAE-semipreparativo, obtendo-se as saponinas triterpênicas inéditas (1 e 2), Figura. 1.

A substância **1** foi isolado na forma de um sólido amorfo de cor marrom com rotação óptica [α]_D²⁵ -15,8 (c 0,1, MeOH). Sua fórmula molecular foi determinada por

EMAR-IES que mostrou o pico do íon $[M-H]^-$ com m/z 909,4460 (calcd. para $C_{46}H_{69}O_{18}$, 909,4489) compatível com a fórmula molecular $C_{46}H_{70}O_{18}$.

No espectro de RMN de 1H a 400 MHz em CD_3OD (material suplementar) foi possível observar a presença de sete metilas com δ_H 0,80 (s, 3H), 0,85 (s, 3H), 0,94 (s, 3H), 1,01 (d, J 5,9 Hz, 3H), 1,05 (d, J 5,9 Hz, 3H), 1,07 (s, 3H) e 1,12 (s, 3H), além do tripleto largo com δ_H 5,38 que indicam a presença de um esqueleto triterpênico. Observou-se ainda sinais com δ_H 4,67 (d, J 7,5 Hz) e 4,48 (d, J 7,5 Hz) correspondentes aos hidrogênios anoméricos, de duas unidades de açúcar com configuração β , indicando se tratar de uma saponina triterpênica. Além disso, foram observados singletos com δ_H 1,96 (s, 3H) e 1,99 (s, 3H) que confirmam a presença de duas unidades de grupos acetoxi presente na substância **1**.

A partir da associação dos espectros de RMN de ^{13}C BB e DEPT 135 a 100 MHz em CD_3OD (material suplementar) foi possível observar a presença de quarenta e seis átomos de carbonos, sendo assinalados 30 sinais a aglicona contendo 7 carbonos metílicos, 7 carbonos metilênicos, 9 carbonos metínicos e 7 carbonos quaternários. Numa análise geral dos deslocamentos químicos registrados, detectou-se sinais na região entre δ_C 15,8 e 54,1 característicos de triterpenos e sinais entre δ_C 62,8 e 105,5 característicos de unidades osídicas. Os deslocamentos químicos em δ_C 128,7 (C-12) e 138,3 (C-13), referentes a dupla ligação, juntamente com os carbonos metínicos em δ_C 56,6 (C-5), 48,6 (C-9), 54,2 (C-18), 38,2 (C-19) e 43,2 (C-20) inferem a presença do esqueleto triterpênico do tipo ursano¹³. Observou-se ainda, a presença de sete sinais correspondentes a carbonos metílicos sendo eles em δ_C 28,2, 16,7, 15,8, 17,5, 24,0, 17,4 e 17,6, que através de comparação com a literatura¹³⁻¹⁵, foram atribuídas as metilas CH_3 -23, CH_3 -24, CH_3 -25, CH_3 -26, CH_3 -27, CH_3 -29 e CH_3 -30, respectivamente. A partir da ausência do sinal da oitava metila e presença do sinal com δ_C 177,0, indicou a presença de um grupo carboxila em C-28. Além disso, o deslocamento químico em δ_C 91,6 que foi atribuído a C-3 quando nesse está ligado uma unidade osídica. Observou-se ainda, a presença de 4 sinais em δ_C 172,5, 171,8, 20,9 e 20,8 que foram atribuídos a dois grupos acetoxi inseridos na substância **1**. A presença dos deslocamentos químicos em δ_C 104,6, 105,5, 171,8 e 62,8 inferem a presença de duas unidades osídicas características de ácido glicurônico e glicose^{14,16,17}. A partir da análise

dos espectros de HSQC e COSY foi possível confirmar as atribuições realizadas e os demais deslocamentos químicos estão compilados na Tabela 1.

No espectro de HMBC é possível observar a correlação do sinal em δ_H 1,07 (CH_3 -23) com os carbonos em δ_C 16,7, 91,6 e 56,6 confirmando as atribuições para CH_3 -24, C-3 e C-5, respectivamente. Observou-se também correlações do sinal em δ_H 0,94 (CH_3 -25) com δ_C 56,5 e 48,6, confirmando as atribuições de C-5 e C-9, respectivamente. Além disso, o conjunto de correlações entre 1,05 (CH_3 -30) com o carbono em δ_C 75,7, que foi atribuído a C-21, e do sinal em δ_H 4,92 (d, J 10,0, H-21) com δ_C 172,5 (AcO-21), confirmam a inserção de um dos grupos acetoxi em C-21. Detectou-se também a correlação de δ_H 5,06 (d, J 10,0, H-22) com δ_C 177,0 (C-28) e 171,9 (AcO-22) que confirmam a inserção da outra unidade de acetato em C-22 e do grupo carboxila em C-28. A estereoquímica relativa de C-21 e C-22 foi baseado no valor do J , que evidencia um acoplamento $H-21_{ax}-H22_{ax}$, e comparação com dados da literatura¹⁸. A inserção da unidade osídica em C-3 foi confirmada pela correlação do sinal em δ_H 3,19 (m, H-3) com o carbono δ_C 104,6 que foi atribuído a C-1'. Observou-se ainda a correlação do sinal em δ_H 4,48 (H-1'') com o carbono em 80,5 confirmando a união dos açúcares 1''-2'. As demais atribuições dos deslocamentos químicos dos açúcares (tabela 1) foram realizadas principalmente comparando os dados de RMN de 1H e ^{13}C com a literatura,^{16,19,20} além das análises conjuntas de HSQC, HMBC e COSY para as atribuições, chegando à determinação de duas unidades osídicas sendo um ácido glicurônico e a outra glicose. As principais correlações de HMBC são mostradas na Figura 2.

O espectro de massas obtido por ionização por eletrospray no modo negativo mostrou a molécula desprotonada $[M-H]^-$ com m/z 909,48 e uma proposta de fragmentação está demonstrada na Figura 3, corroborando a presença das unidades do ácido glicurônico e glicose ligados entre si e a presença de grupos acetoxi e carboxila na molécula, confirmando os dados apresentados nos espectros de RMN. Assim, após extensa análise dos dados espectroscópicos pode-se concluir que a substância **1** trata-se de uma saponina triterpênica do tipo ursano, um novo produto natural nomeado de jamacarusídeo A.

A substância **2** foi isolada na forma de um sólido amorfo de cor marrom com rotação óptica $[\alpha]_D^{25} -14,1$

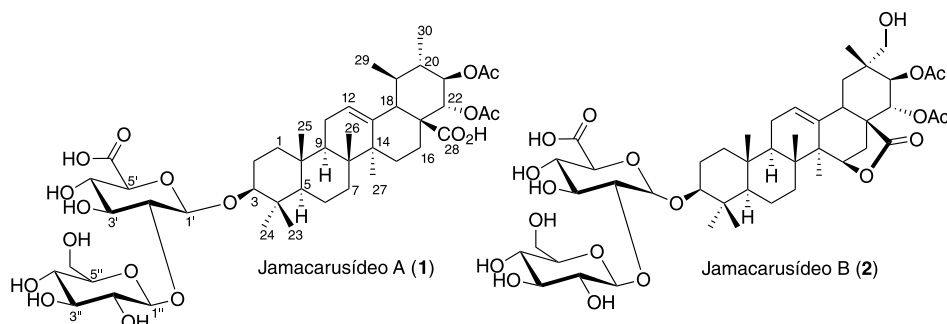


Figura 1. Estruturas das substâncias **1** e **2** isoladas a partir dos cladódios de *C. jamacaru*

Tabela 1. Dados espectroscópicos de RMN de ^1H (400MHz) e ^{13}C (100MHz) das substâncias 1 e 2 (CD_3OD).

| Posição | 1 | | 2 | |
|-----------------------------|----------------------------|--|----------------------------|--|
| | δ_{C} , tipo | δ_{H} (mult., J em Hz) | δ_{C} , tipo | δ_{H} (mult., J em Hz) |
| 1 | 39,5, CH_2 | 1,62 (m), 0,98 (m) | 39,0, CH_2 | 1,65 (m), 1,03 (m) |
| 2 | 26,8, CH_2 | 1,82 (m), 1,68 (m) | 28,9, CH_2 | 1,81 (m), 1,51 (m) |
| 3 | 91,6, CH | 3,19 (m) | 90,7, CH | 3,23 (m) |
| 4 | 40,5, C | - | 40,3, C | - |
| 5 | 56,6, CH | 0,79 (m) | 56,6, CH | 0,83 (m) |
| 6 | 19,0, CH_2 | 1,55 (m), 1,38 (m) | 18,6, CH_2 | 1,60 (m), 1,46 (m) |
| 7 | 33,8, CH_2 | 1,53 (m), 1,32 (m) | 34,2, CH_2 | 1,60 (m) |
| 8 | 41,7, C | - | 41,1, C | - |
| 9 | 48,6, CH | 3,39 (m) | 49,2, CH | 3,33 (m) |
| 10 | 37,9, C | - | 37,8, C | - |
| 11 | 24,6, CH_2 | 1,82 (m), 1,30 (m) | 24,1, CH_2 | 1,93 (m) |
| 12 | 128,6, CH | 5,38 (tl) | 130,0, CH | 5,68 (tl) |
| 13 | 138,3, C | - | 138,2, C | - |
| 14 | 43,6, C | - | 47,6, C | - |
| 15 | 28,2, CH_2 | 1,98 (m), 1,10 (m) | 82,1, CH | 4,69 (dd, 10,4, 6,0) |
| 16 | 20,5, CH_2 | 2,15 (m), 1,78 (m) | 26,6, CH_2 | 2,01 (m), 1,72 (m) |
| 17 | 53,8, C | - | 52,4, C | - |
| 18 | 54,2, CH | 2,34 (d, 12,2) | 41,7, CH | 2,64 (m) |
| 19 | 38,2, CH | 1,80 (m) | 40,7, CH_2 | 1,98 (m), 1,85 (m) |
| 20 | 43,2, CH | 1,52 (m) | 42,2, CH | 1,52 (m) |
| 21 | 75,7, CH | 4,93 (d, 10,0) | 77,8, CH | 4,92 (sobrep.) |
| 22 | 77,4, CH | 5,07 (d, 10,0) | 69,7, CH | 5,59 (d, 10,7) |
| 23 | 28,2, CH_3 | 1,07 (s) | 28,0, CH_3 | 1,08 (s) |
| 24 | 16,7, CH_3 | 0,85 (s) | 16,6, CH_3 | 0,85 (s) |
| 25 | 15,8, CH_3 | 0,94 (s) | 16,4, CH_3 | 0,97 (s) |
| 26 | 17,5, CH_3 | 0,80 (s) | 19,7, CH_3 | 1,00 (s) |
| 27 | 24,1, CH_3 | 1,12 (s) | 25,3, CH_3 | 1,24 (s) |
| 28 | 177,0, C | - | 179,1, C | - |
| 29 | 17,4, CH_3 | 0,93 (d, 5,9) | 23,5, CH_3 | 0,92 (s) |
| 30 | 17,6, CH_3 | 0,92 (d, 6,9) | 62,7, CH_2 | 3,92 (d, 11,6), 3,54 (d, 11,6) |
| CH_2COO -21 | 172,5, C | - | 172,1, C | - |
| CH_3COO -22 | 171,8, C | - | 172,2, C | - |
| CH_3COO -21 | 20,9, CH_3 | 1,96 (s) | 20,9, CH_3 | 1,99 (s) |
| CH_3COO -22 | 20,8, CH_3 | 1,99 (s) | 20,8, CH_3 | 1,92 (s) |
| 1' | 104,6, CH | 4,67 (d, 7,5) | 104,3, CH | 4,44 (d, 7,5) |
| 2' | 80,6, CH | 3,60 (m) | 81,7, CH | 3,60 (m) |
| 3' | 76,4, CH | 3,20 (m) | 76,0, CH | 3,22 (m) |
| 4' | 73,4, CH | 3,50 (m) | 71,6, CH | 3,35 (m) |
| 5' | 77,8, CH | 3,58 (m) | 78,5, CH | 3,59 (m) |
| 6' | 174,7, C | - | n.o. | - |
| 1'' | 105,5, CH | 4,67 (d, 7,5) | 105,1, CH | 4,65 (d, 6,0) |
| 2'' | 76,4, CH | 3,22 (m) | 77,5, CH | 3,33 (m) |
| 3'' | 77,6, CH | 3,58 (m) | 77,5, CH | 3,38 (m) |
| 4'' | 72,0, CH | 3,18 (m) | 69,8, CH | 3,24 (m) |
| 5'' | 78,1, CH | 3,23 (m) | 78,1, CH | 3,60 (m) |
| 6'' | 62,9, CH_2 | 3,81 (dd, 10, 2,4) e 3,61 (m) | 62,8, CH_2 | 3,81 (dd, 10,3, 1,8) e 3,60 (m) |

Mult. = multiplicidade; sobrep. = sobreposto; n.o. = não observado

(c 0,1, MeOH). Sua fórmula molecular foi determinada por EMAR-IES que mostrou o pico do íon $[\text{M}-\text{H}]^-$ com m/z 923,4294 (calcd. para $\text{C}_{46}\text{H}_{67}\text{O}_{19}$, 923,4282) compatível com a fórmula molecular $\text{C}_{46}\text{H}_{68}\text{O}_{19}$.

No espectro de RMN de ^1H a 400 MHz em CD_3OD (material suplementar) foi possível observar a presença

de seis metilas em δ_{H} 0,85 (s, 3H), 0,92(s, 3H), 0,97 (s, 3H), 1,00 (s, 3H), 1,08 (s, 3H) e 1,24 (s, 3H), além do tripleto largo em δ_{H} 5,68 que indicam a presença de um esqueleto triterpênico. Além disso, dois dubletos em 3,92 (d, J 11,6 Hz) e 3,54 (d, J 11,6 Hz) evidenciam a oxidação, de uma metila, e formação de um álcool primário. Observou-se

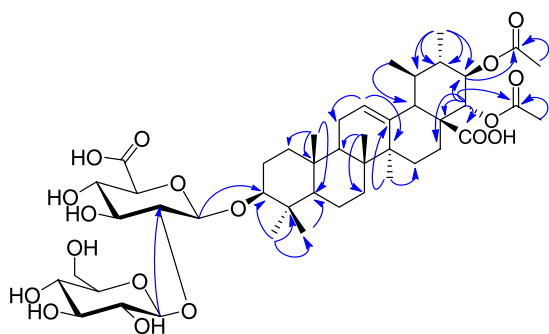


Figura 2. Principais correlações observadas no espectro de HMBC na substância **1**

ainda, sinais em δ_H 4,65 (d, J 6,0 Hz) e 4,44 (d, J 7,5 Hz) correspondentes aos hidrogênios anoméricos de duas unidades de açúcar com configuração β , indicando se tratar de uma saponina triterpênica. Além disso, foram observados singletos em δ_H 1,99 (s, 3H) e 1,92 (s, 3H) que confirmam a presença de duas unidades de grupos acetoxi presente, semelhante a substância **1**.

Com base nos espectros de RMN de DEPT 135 e bidimensionais em CD_3OD (material suplementar) foi possível observar a presença de quarenta e seis átomos de carbonos, semelhante a substância **1**. Os deslocamentos químicos em δ_C 130,0 (C-12) e 138,2 (C-13), referentes a dupla ligação, juntamente com os carbonos metílicos em δ_C 56,5 (C-5), 49,2 (C-9) e 41,7 (C-18) inferem a presença do esqueleto triterpênico do tipo oleanano^{17,21,22}. Observou-

se ainda, a presença de seis sinais correspondentes a carbonos metílicos com δ_C 28,0, 16,6, 16,4, 19,7, 25,3 e 23,5 que através de comparação com a literatura^{17,21,22} foram atribuídas as metilas CH_3 -23, CH_3 -24, CH_3 -25, CH_3 -26, CH_3 -27 e CH_3 -29, respectivamente. O sinal com δ_C 62,7 foi atribuído a uma oxidação em C-30 após comparação com dados da literatura¹⁷. O sinal com δ_C 179,1 foi atribuído ao C-28. Esse deslocamento juntamente com o sinal com δ_C 82,1 e a proteção de cerca de 4 ppm em C-13, quando comparado a valores de C-12 em esqueletos oleananos^{17,21,22}, infere em uma lactonização de C-28 com C-15, como já observado para as substâncias Bridgesides A1, C1, C2, D1, D2, E1 e E2, isoladas da espécie *Echinopsis macrogona* (Cactaceae)¹⁷. Semelhante a substância **1**, o deslocamento químico em δ_C 90,7 que foi atribuído a C-3 quando esse está ligado a uma unidade osídica. Observou-se ainda, a presença de 4 sinais em δ_C 172,1, 172,3, 20,3 e 20,2 ppm que foram atribuídos a dois grupos acetoxi inseridos na substância **2**. A presença dos deslocamentos químicos em δ_C 104,3, 105,1 e 63,1, assim como baseado na sua fórmula molecular, é possível inferir a presença de duas unidades osídicas sendo um o ácido glicurônico e a outra a glicose¹⁴. A partir da análise dos espectros de HSQC e COSY foi possível confirmar as atribuições realizadas e os demais deslocamentos químicos estão compilados na Tabela 1.

No espectro de HMBC é possível observar a correlação do sinal em δ_H 1,08 (CH_3 -24) com os carbonos em δ_C 16,5, 91,6 e 56,8 confirmando as atribuições para CH_3 -24, C-3 e

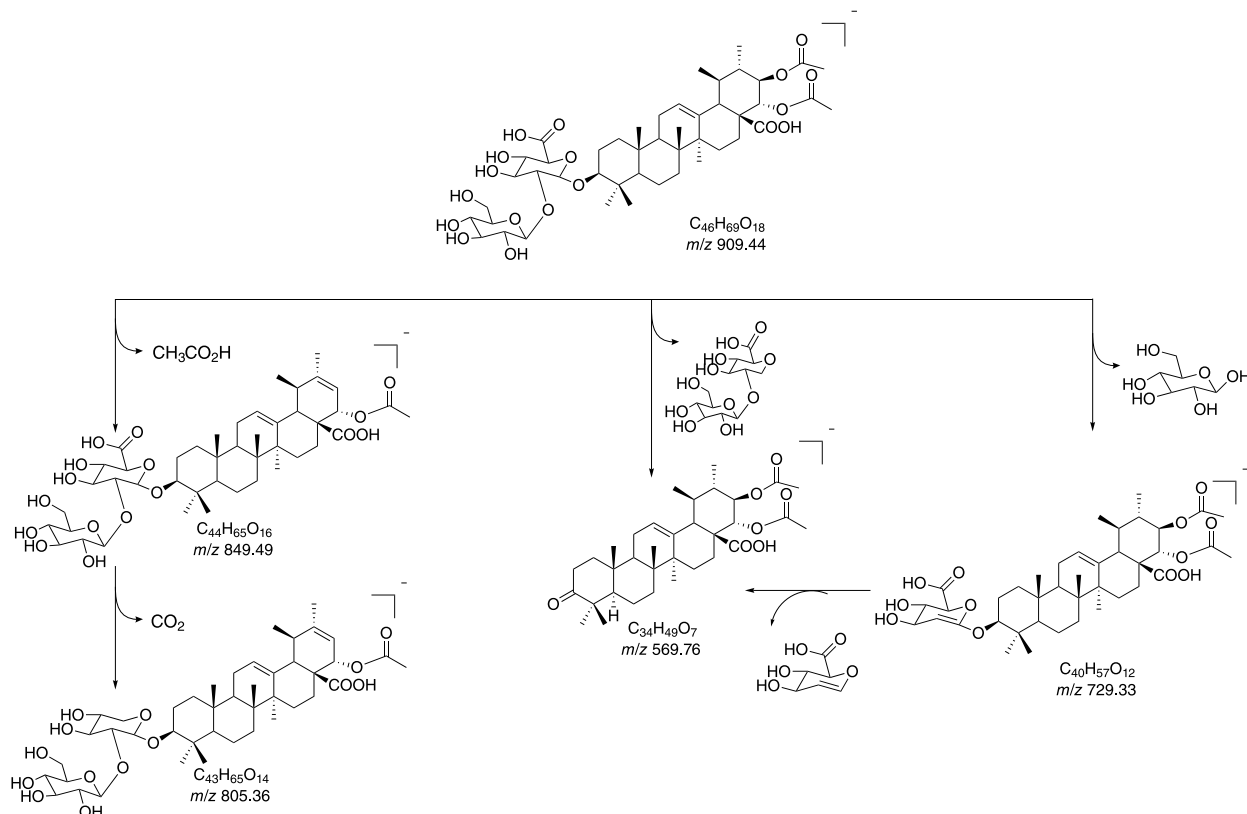


Figura 3. Proposta de fragmentação para jamacarusídeo A por meio do espectro de massas (MS/MS) obtido por ionização em eletrospray no modo negativo

C-5, respectivamente. Observou-se também correlações do sinal em δ_H 0,97 (CH₃-25) com δ_C 56,6 e 49,2, confirmando as atribuições de C-5 e C-9, respectivamente. Além disso, o conjunto de correlações entre δ_H 3,92 (d, $J = 11,6$ Hz, H-30a) e 3,54 (d, $J = 11,6$ Hz, H-30b) com o carbono em δ_C 23,5 (C-29) e de δ_H 0,93 (CH₃-29) com δ_C 62,8 (C-30) confirma a oxidação de C-30. O sinal δ_H 0,93 (CH₃-29) correlaciona também com δ_C 78,4 (C-21) e o sinal com δ_H 4,92 (sobreposto, H-21) com δ_C 172,4 (AcO-21), 23,5 (C-29), 62,8 (C-30), 42,2 (C-20) e 69,7 (C-22), confirmando a presença do grupo acetoxi em C-21 e oxidação em C-22. O sinal com δ_H 4,92 (H-21) possui correlação no espectro de COSY com δ_H 5,58 (d, J 10,7, H-22) e esse sinal possui correlação no espectro de HMBC com sinais de carbono com δ_C 171,3 (AcO-22), 179,7 (C-28), 77,8 (C-21), 52,4 (C-17) e 28,9 (C-16), confirmando a presença de um grupo acetoxi em C-22 e um grupo carboxila em C-28, assim como na substância **1**. A estereoquímica relativa de C-21 e C-22 foi baseado no valor do J , de forma semelhante a substância **1**. As correlações dos sinais δ_H 4,69 (sobreposto, H-15) e δ_H 1,24 (CH₃-27) com os sinais com δ_C 179,7 (C-28), 138,2 (C-13) e 52,4 (C-17) e com δ_C 138,2 (C-13), 82,1 (C-15), 47,3 (C-14) e 41,1 (C-8), respectivamente,

confirmam a presença da lactona entre C-28 e C-15. A inserção da unidade osídica em C-3 foi confirmada pela correlação do sinal em δ_H 3,22 (m, H-3) com o carbono δ_C 105,2 que foi atribuído a C-1'. Observou-se ainda a correlação do sinal em 4,65 (H-1'') com o carbono em 81,1 confirmando a união dos açúcares 1'' → 2'. A confirmação dos tipos de açúcares foi realizada semelhante ao descrito para a substância **1**. As principais correlações de HMBC são mostradas na Figura 4. Assim, após extensa análise dos dados espectroscópicos de RMN e massas, Figura 5, pode-

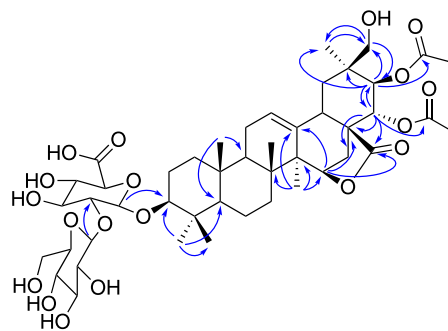


Figura 4. Principais correlações observadas no espectro de HMBC na substância **2**

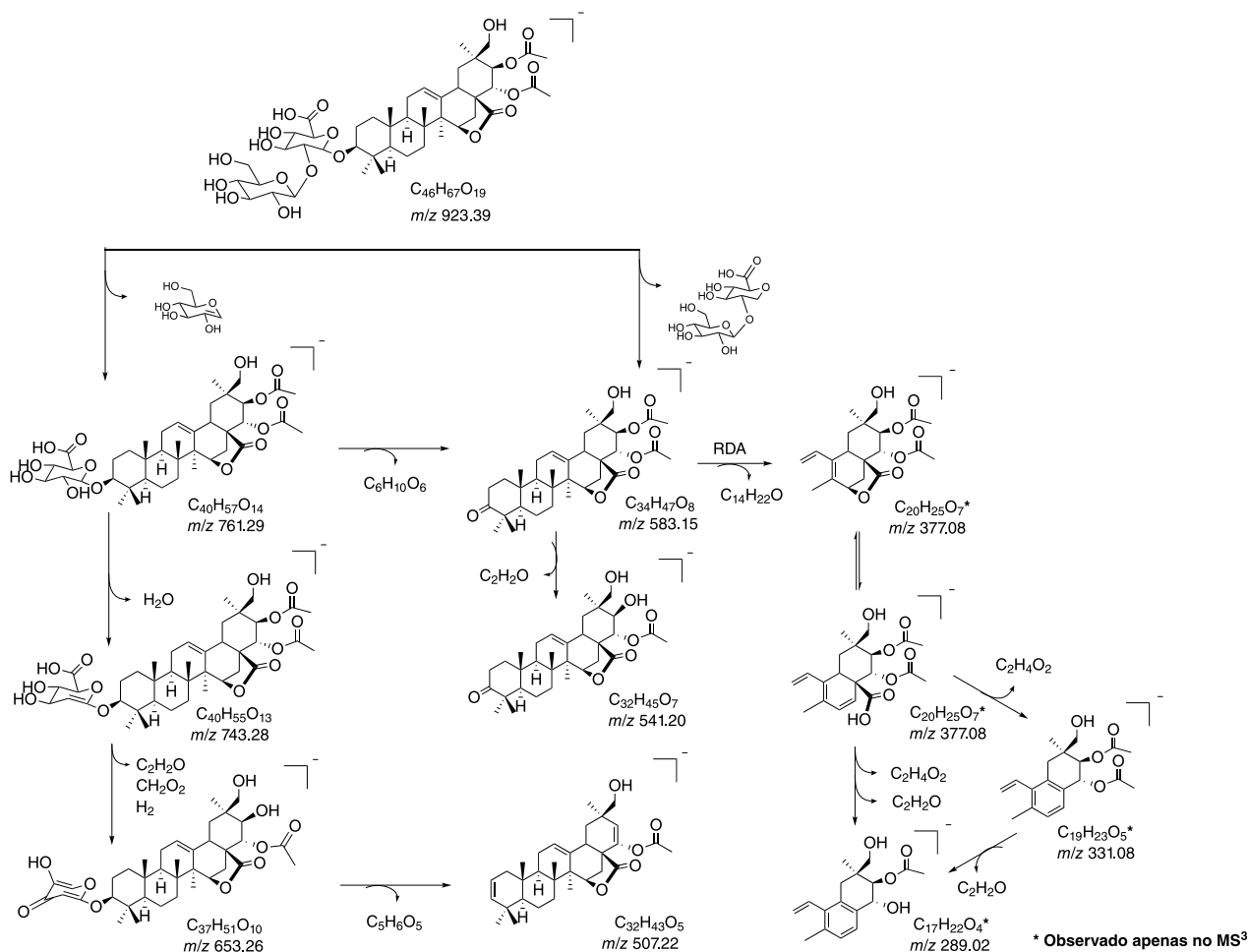


Figura 5. Proposta de fragmentação para jamacarúsídeo B por meio do espectro de massas (MS² e MS³) obtido em fonte de ionização por eletrospray no modo negativo

se concluir que a substância **2** é uma saponina triterpênica do tipo oleanano, um novo produto natural nomeado de jamacarusídeo B.

4. Conclusões

Este trabalho descreve o isolamento e determinação estrutural de duas novas saponinas triterpênicas, jamacarusídeos A e B, obtidas a partir dos cladódios de *Cereus jamacaru*. Além disso, contribui para ampliação do conhecimento da composição química da espécie, bem como do gênero *Cereus* (Cactaceae). A identificação dessas substâncias permite a melhor compreensão das propriedades medicinais do mandacaru, tradicionalmente utilizadas pela população do semiárido brasileiro.

Informações Suplementares

Informações Suplementares contendo espectros 1D e 2D de Ressonância magnética nuclear, bem como espectros de massas estão disponíveis em “<https://rvq.sbq.org.br/>”.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

- Santos, C. A. G.; Dantas, M. K. de M.; Medeiros, M. F. T. Reports of knowledge and the uses of cactaceae species in the historia naturalis brasiliae (1648): comparative past-present analyses. *Ethnoscience* **2017**, *2*. [Crossref]
- Silva, N. R. da; Almeida, A. A. de; Mimura, A. M. S. O uso de mandacaru na alimentação de bovinos no interior do Piauí. *Agropecuária científica no semiárido* **2020**, *16*, 104. [Crossref]
- Milanez De Resende, G. Consumo do Mandacaru (*Cereus jamacaru* p. Dc.) Por caprinos na época da seca no semi-árido de Pernambuco. *Revista Caatinga* **2006**, *19*, 402. [Link]
- Nascimento, V. T.; de Moura, N. P.; da Silva Vasconcelos, M. A.; Maciel, M. I. S.; de Albuquerque, U. P. Chemical characterization of native wild plants of dry seasonal forests of the semi-arid region of northeastern Brazil. *Food Research International* **2011**, *44*, 2112. [Crossref]
- Lucena, C. M.; de Lucena, R. F. P.; Costa, G. M.; Carvalho, T. K. N.; Costa, G. G. da S.; Alves, R. R. da N.; Pereira, D. D.; Ribeiro, J. E. da S.; Alves, C. A. B.; Quirino, Z. G. M.; Nunes, E. N. Use and knowledge of Cactaceae in Northeastern Brazil. *Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine* **2013**, *9*. [Crossref] [PubMed]
- Agra, M. F.; Baracho, G. S.; Nurit, K.; Basilio, I. J. L. D.; Coelho, V. P. M. Medicinal and poisonous diversity of the flora of “Cariri Paraibano”, Brazil. *Journal of Ethnopharmacology* **2007**, *111*, 383. [Crossref] [PubMed]
- Júnior, W. S. F.; Ladio, A. H.; Albuquerque, U. P. de Resilience and adaptation in the use of medicinal plants with suspected anti-inflammatory activity in the Brazilian Northeast. *Journal of Ethnopharmacology* **2011**, *138*, 238. [Crossref] [PubMed]
- Maciel, J.; Chaves, O.; Brito Filho, S.; Teles, Y.; Fernandes, M.; Assis, T.; Fernandes, P.; de Andrade, A.; Felix, L.; Silva, T.; Ramos, N.; Silva, G.; de Souza, M. New Alcamide and Anti-oxidant Activity of *Pilosocereus gounellei* A. Weber ex K. Schum. Bly. ex Rowl. (Cactaceae). *Molecules* **2015**, *21*, 11. [Crossref]
- Araújo, F. F.; de Paulo Farias, D.; Neri-Numa, I. A.; Pastore, G. M. Underutilized plants of the Cactaceae family: Nutritional aspects and technological applications. *Food Chemistry* **2021**, *362*, 130196 [Crossref] [PubMed]
- Cassels, B. K. Alkaloids of the Cactaceae — The Classics. *Natural Products Communications* **2019**, *14*, 85. [Crossref]
- Rodrigues da Costa Nunes, A.; Mangolin, C. A.; Braz de Oliveira, A. J.; Correia Gonçalves, R. A.; da Silva Avincola, A.; Ribeiro de Almeida, R. T.; Pilau, E. J.; da Silva Machado, M. de F. P. *Cereus peruvianus* Mill. (Cactaceae) as a source of natural antioxidants: Phenolic compounds and antioxidant activity of cladode extracts in two collection periods: *Cereus peruvianus*: a source of natural antioxidants. *Current Research in Food Science* **2022**, *5*, 984. [Crossref]
- Davet, A.; Carvalho, J. L. S.; Dadalt, R. C.; Vituoso, S.; Dias, J. F. G.; Miguel, M. D.; Miguel, O. G. *Cereus jamacaru*: A non buffered HPLC quantification method to nitrogen compounds. *Chromatographia* **2009**, *69*, 245. [Crossref]
- Tsasi, G.; Samara, P.; Tsitsilonis, O.; Jürgenliemk, G.; Skaltsa, H. Isolation, Identification and Cytotoxic Activity of Triterpenes and Flavonoids from Green Walnut (*Juglans regia* L.) Pericarps. *Records of Natural Products* **2016**, *10*, 82. [Link]
- Hiura, A.; Akabane, T.; Ohtani, K.; Kasai, R.; Yamasaki, K.; Kurihara, Y. Taste-modifying triterpene glycosides from *Staurogyne merguensis*. *Phytochemistry* **1996**, *43*, 1023. [Crossref]
- Yoshikawa, M.; Murakami, T.; Yamahara, J.; Matsuda, H. Bioactive Saponins and Glycosides. XII. Horse Chestnut. (2): Structures of Escins IIIb, IV, V, and VI and Isoescins Ia, Ib, and V, Acylated Polyhydroxyoleanene Triterpene Oligoglycosides, from the Seeds of Horse Chestnut Tree (*Aesculus hippocastanum* L., Hippocastanaceae). *Chemical and Pharmaceutical Bulletin (Tokyo)* **1998**, *46*, 1764. [Crossref]
- Udayama, M.; Ohkawa, M.; Yoshida, N.; Kinjo, J.; Nohara, T. Structures of Three New Oleanene Glucuronides Isolated from *Lathyrus palustris* var. *pilosus* and Hepatoprotective Activity. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin (Tokyo)* **1998**, *46*, 1412. [Crossref]
- Okazaki, S.; Kinoshita, K.; Ito, S.; Koyama, K.; Yuasa, H.; Takahashi, K. Triterpenoid saponins from *Echinopsis macrogona* (Cactaceae). *Phytochemistry* **2011**, *72*, 136. [Crossref] [PubMed]
- Kupchan, S. M.; Takasugi, M.; Smith, R. M.; Steyn, P. S. Tumor inhibitors. LXII. Structures of acerotin and acerocin. Novel triterpene ester aglycones from the tumor inhibitory saponins

- of *Acer negundo* (maple). *Journal of Organic Chemistry* **1971**, *36*, 1972. [[Crossref](#)]
19. Kitagawa, I.; Taniyama, T.; Hong, W. W.; Hori, K.; Yoshikawa, M. Saponin and Sapogenol. XLV. : Structures of Kaikasaponins I, II, and III from *Sophorae Flos*, the Buds of *Sophora japonica* L. *Yakugaku Zasshi* **1988**, *108*, 538. [[Crossref](#)]
20. Wang, Y.; Lou, Z.; Wu, Q. bin; Guo, M. L. A novel hepatoprotective saponin from *Celosia cristata* L. *Fitoterapia* **2010**, *81*, 1246. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
21. Kakuta, K.; Baba, M.; Ito, S.; Kinoshita, K.; Koyama, K.; Takahashi, K. New triterpenoid saponins from cacti and anti-type i allergy activity of saponins from cactus. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters* **2012**, *22*, 4793. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
22. Fujihara, K.; Shimoyama, T.; Kawazu, R.; Sasaki, H.; Koyama, K.; Takahashi, K.; Kinoshita, K. Amyloid β aggregation inhibitory activity of triterpene saponins from the cactus *Stenocereus pruinosus*. *Journal of Natural Medicines* **2021**, *75*, 284. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]