

Óleos essenciais da Amazônia VII. (1)

Otto R. Gottlieb⁽²⁾; Midori Koketsu⁽³⁾; Mauro T. Magalhães⁽³⁾; J. Guilherme S. Maia⁽⁴⁾; Paulo H. Mendes⁽³⁾; A. I. da Rocha⁽⁵⁾; Miriam L. da Silva⁽⁴⁾; Viktor C. Wiiberg⁽³⁾

Resumo

São descritos, neste trabalho, os principais constituintes dos óleos essenciais de algumas espécies amazônicas pertencentes às famílias Annonaceae, Bignoniaceae, Burseraceae, Compositae, Euphorbiaceae, Labiatae, Lauraceae, Leguminosae-Papilionoideae, Myrtaceae, Piperaceae e Zingiberaceae.

INTRODUÇÃO

Em continuação ao projeto que visa à triagem da flora odorífera da Amazônia com o objetivo de encontrar novas fontes de óleos essenciais comercializáveis (Alencar *et al.*, 1971; Araújo *et al.*, 1971; Morais *et al.*, 1972 a, b; Corrêa *et al.*, 1972; Silva *et al.*, 1973), o presente trabalho apresenta monografias referentes a 25 espécies pertencentes a 11 famílias (Tabelas).

BIGNONIACEAE

Tanaecium nocturnum, o "carimbó da mata", é uma trepadeira. Todas as suas partes cheiram a amendoas amargas. O presente estudo mostra que o óleo essencial do caule é, de fato, constituído quase exclusivamente de aldeído benzóico. As flores, que desabrocham ao anoitecer e caem ao raiar do dia, são aproveitadas para aromatizar roupa. A casca passa por ser útil em distúrbios gástricos.

COMPOSITAE

Ichthyothere cunabi, o "cunabi", uma erva perene de cheiro penetrante, cultivada pelos

indígenas, é usada em pesca. As estruturas dos constituintes ictiotóxicos são conhecidas (Mors *et al.*, 1965).

LAURACEAE

As aproximadamente 40 espécies pertencentes ao gênero *Aniba* podem ser divididas de acordo com a natureza química do constituinte predominante do respectivo óleo essencial, em três grupos: o grupo de linalol (*A. rosaedora* Ducke, *A. duckei* Kosterm.); o grupo do benzoato, (*A. fragrans* Ducke, *A. firmula* (Nees et Mart.) Mez, *A. gardneri* (Meissn.) Mez, *A. burchellii* Kosterm., *A. parviflora* (Meissn.) Mez, *A. permollis* (Nees) Mez, *A. guianensis* Aubl.) e o grupo de alilbenzeno (*A. canelilla* (H.B.K.) Mez, *A. hostmanniana* (Nees) Mez, *A. pseudocoto* (Reesby) Kosterm. (Morais *et al.*, 1972 a). Dada a conhecida dificuldade de classificação de espécies do gênero, é possível que várias das amostras utilizadas nas análises não tenham sido determinadas corretamente. A classificação química em três grupos, no entanto, encontra apoio nos novos dados da Tabela. *A. burchellii*, para a qual o trabalho anterior assinala apenas o isolamento de benzoato de benzila, por cromatografia de um extrato da madeira em coluna de sílica, mostra possuir alto teor em alilbenzenos e até um propenilbenzeno (Alvarenga *et al.*, 1977). Este fato não é surpreendente, já que as substâncias particulares detectadas coocorrem com diversos oxidativos de alil-e propenilbenzenos, ou seja neolignanas, abundantemente representadas na espécie (Alvarenga *et al.*, 1977).

(1) — Este trabalho é amparado pelo BASA, CNPq e EMBRAPA.

(2) — Instituto de Química, USP, SP.

(3) — Centro de Tecnologia Agrícola e Alimentar, EMBRAPA, RJ.

(4) — Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Manaus.

(5) — Departamento de Química, ICE/FUA — AM.

A análise de dois óleos essenciais de *A. parviflora* (Tabela), também mostra que composição pode variar de acordo com o órgão da planta.

Benzoato de benzila foi anteriormente localizado em *Cinnamomum zeylanicum* Blume (Gottlieb, 1972) e *Ocotea teleiandra* (Meissn.) Mez (Naves *et al.*, 1961). Desta forma, sua presença em *Ocotea* não é estranhável. Por ora, no entanto, não cabe confiança no dado da Tabela com respeito a *Ocotea* sp. 35/73 já que este gênero é de difícil determinação em Lauraceae.

A casca de uma espécie de *Nectandra* não classificada contém safrol, o que, de novo, não é surpreendente, pois os componentes fixos mais importantes do seu lenho são neolignanas (Braz Filho *et al.*, 1980).

LEGUMINOSAE-PAPILIONOIDEAE

Um decocto da amêndoa da semente do *Monopteryx uauçu* é utilizado em medicina popular. Mesmo que esta amêndoa não tenha sido analisada no decurso do presente traba-

lho, fornece a composição do óleo essencial da madeira do tronco (Tabela) um indício da sua composição química. Os constituintes predominantes no óleo são alibenzenos que possuem reconhecida atividade biológica.

PIPERACEA

O óleo essencial de *Piper marginatum* Jacq., uma espécie analisada anteriormente, contém ao lado do safrol (4,2%) etilpiperonilcetona (25,0%) (Silva *et al.*, 1973) e outras propiofenonas (Diaz & Gottlieb, 1979).

No trabalho Alencar *et al.*, 1971, consideramos possível a exploração do "panquilé", como fonte de produção de safrol. A classificação da espécie como *Piper cavalcantei* Yunker, no entanto, precisa ser revista. A análise do Panquilé é repetida na tabela acrescido da classificação correta, *Piper callosum*.

Todos os outros dados sobre Piperaceae constantes da Tabela, inclusive *Piper aduncum* var. *aduncum*, o "piperão", e *P. hispidinervium*, a "pimenta longa", são inéditos.

TABELA — Composição percentual e características de alguns óleos essenciais da Amazônia.

FAMÍLIA			
Espécie		Composição percentual do Óleo Essencial	Rend. %
Parte Vegetal			25
N.º de Herbário *			n _D
Local de Coleta			25
			d
			25
ANNONACEAE			
<i>Xylopia polyantha</i> — R. E. Fries		Cinamaldeído	7,9
Folhas da árvore		α - Pineno	2,8
IAN		β - Pineno	2,2
Belém, PA		Monoterpenos	60,9
		Sesquiterpenos	20,2
			0,10
			1,5048
			—
BIGNONIACEAE			
<i>Tanaecium nocturnum</i> (Barb. Rodr.)		Benzaldeído	96,0
Bur. et K. Sh.		Monoterpenos	3,0
Caule do cipó			0,28
IAN 128049			1,5497
Belém, PA			1,0534

(Continuação TABELA 1)

BURSERACEAE			
Protium paraense Cuatr.	α - Pineno	50,5	0,16
Casca da árvore	β - Pineno	8,6	1,4830
IAN 125677	Felandreno	6,6	0,8990
Igarapé Aurá, Belém, PA	p - Cimeno	6,4	
	Monoterpenos	1,2	
	Sesquiterpenos	26,5	
COMPOSITAE			
Ichthyothere cunabi Mart.	Felandreno	27,5	0,8
Folhas da Erva	Limoneno	26,0	1,4929
INPA cf. 3440	α - Pineno	13,7	0,9936
Manaus, AM	Monoterpenos	31,1	
	Sesquiterpenos	1,6	
EUPHORBIACEAE			
Croton matourensis Aubl.	α - Pineno	86,7	0,17
Casca da erva	Elemicina	2,9	1,4801
IAN 63387	p - Cimeno	2,1	0,9084
Igarapé Amazonas, Belém, PA	Felandreno	0,6	
	Monoterpenos	0,8	
	Sesquiterpenos	3,3	
LABIATAE			
Hyptis goyazensis Benth.	1,8 - Cineol	36,8	0,47
Folhas e galhos do subarbusto	α - Pineno	24,9	1,4719
IAN 112953; P. 13280	Cânfora	17,4	0,9121
Rio Madeira, AM	β - Pineno	4,0	
	Monoterpenos	16,6	
Hyptis suaveolens Poit.	1,8 - Cineol	37,0	0,43
Folhas da erva	α - Pineno	2,0	1,4831
INPA (material botânico destruído em incêndio)	β - Pineno	18,7	0,8879
Manaus, AM	Felandreno	1,2	
	Sesquiterpenos	33,8	
LAURACEAE			
Aniba burchellii Kosterm.	Salicilato de benzila	45,6	0,15
Folhas da árvore	α - Pineno	12,1	1,5254
P. 13274	Benzoato de benzila	5,2	0,9399
Humaitá, AM	Monoterpenos	15,5	
	Sesquiterpenos	21,5	
Aniba sp.	Safrol	94,2	0,93
Madeira da árvore	Isossafrol	1,3	1,5358
P. 13302	Metileugenol	1,1	1,0834
Jenaro Herrera, Peru	Eugenol	0,7	
	Monoterpenos	2,6	
Aniba parviflora (Meissn) Mez	Salicilato de benzila	34,3	0,72
Folhas da árvore	Benzoato de benzila	7,2	1,5260
IAN 11620	α - Pineno	3,9	0,9942
Muséu Goeldi, Belém, PA	Monoterpenos	3,4	
	Sesquiterpenos	51,0	
Aniba parviflora (Meissn.) Mez	Benzoato de benzila	97,8	0,21
Raiz da árvore	Benzaldeido	2,2	1,5627
IAN 11620			1,0189
Museu Goeldi, Belém, PA			

(Continuação TABELA 1)

Licaria sp 63/74	α - Pineno	6,8	0,12
Madeira da árvore	β - Pineno	4,9	1,5044
INPA 43576	Linalol	4,2	0,9912
Reserva Ducke, Manaus, AM	Nerolidol	19,0	
	Monoterpenos	27,3	
	Sesquiterpenos	37,7	
Nectandra sp.	α - Pineno	4,6	0,37
Casca da árvore	β - Pineno	6,4	1,4992
INPA 46534	Safrol	44,4	0,9613
Rosa de Maio, Km 8 da Estr. AM-10 (Manaus - Itacoatiara), AM.	Sesquiterpenos	44,6	
Ocotea petalanthera (Meissn.) Mez	β - Pineno	43,9	0,94
Folha da árvore	p - Cimeno	11,1	1,4850
IAN	α - Pineno	7,9	0,9309
Acará e Moju, PA	Monoterpenos	5,4	
	Sesquiterpenos	31,5	
Ocotea sp 35/73	Benzoato de benzila	82,0	0,34
Madeira da árvore	Salicilato de benzila	traços	1,5630
INPA 42240 e 14524	Sesquiterpenos	17,9	1,1600
Manaus, AM			
LEGUMINOSAE-PAPILIONOIDEAE			
Monopteryx uauçu Spruce	Anetol	0,8	2,0
Madeira da árvore	Metilchavicol	13,7	1,5061
IAN 146516	Metileugenol	39,0	0,9756
Uaupés, AM	Elemicina	29,6	
	Monoterpenos	12,9	
	Sesquiterpenos	4,0	
Ormosia flava (Ducke) Rudd.	Benzaldeido	4,2	1,48
Madeira da árvore	Benzoato de benzila	19,1	1,5767
IAN 150706	Salicilato de benzila	76,7	1,1808
Belém, PA			
MYRTACEAE			
Myrcia cuprea Kiaers.	Álcool sesquiterpênico	67,8	0,04
Folhas do arbusto	Nerolidol	4,8	—
IAN 140412	Monoterpenos	16,6	—
Belém, PA	Sesquiterpenos	10,7	
PIPERACEAE			
Piper aduncum L. var. aduncum	Dilapiol	74,5	1,43
Folhas do arbusto	Cânfora	traços	1,5170
IAN 66735	Monoterpenos	14,1	1,0976
Benfica, PA	Sesquiterpenos	11,4	
Piper aduncum var. cordulatum (C. DC.) Yuncker	Dilapiol	88,4	3,5
Folhas do arbusto	Monoterpenos	5,0	1,5240
INPA 43458	Sesquiterpenos	6,6	1,1318
Manaus, AM			
Piper callosum R. et Pav.	Safrol	69,0	1,9
Folhas do arbusto	Metileugenol	8,0	1,5100
INPA 88603	Terpenos	23,0	—
Manaus, Km 7 da Estr. AM-10 (Manaus-Itacoatiara), AM.			

(Continuação TABELA 1)

<i>Piper hispidinervium</i> C. DC. Folhas do arbusto INPA 43457; 39754 Manaus, AM	Safrol Monoterpenos	89,0 11,0	3,0 1,5325 1,0843
<i>Piper ottonoides</i> Yuncker Folhas do arbusto IAN Moju-Acará, PA	Cariofileno β -Pineno α -Terpineno p-Cimeno α -Pineno Monoterpenos	6,3 4,6 4,4 1,8 1,0 82,6	0,50 1,5000 0,9633
ZINGIBERACEAE			
<i>Alpinia speciosa</i> (Wendl.) Schum. Folhas e galhos INPA 48611 Cambixé - AM	α -Pineno β -Pineno 1,8-Cineol p-Cimeno Sesquiterpenos	6,5 5,9 22,4 20,8 44,3	0,35 1,4802 0,9407

(*) — Herbários: INPA, CNPq, Manaus; IAN, Centro de Pesquisa Agropecuária do Trópico Úmido, EMBRAPA, Belém; Pa., Coleção particular do Dr. J. M. Pires, Belém.

PARTE EXPERIMENTAL

Obtenção dos óleos essenciais: Os óleos essenciais foram obtidos por arraste a vapor com coação das águas condensadas, em aparelho de Clevenger modificado (Gottlieb & Magalhães, 1960).

Separação e obtenção de constituintes de óleos essenciais: A separação e obtenção de componentes de óleos essenciais foi feita por cromatografia gás-líquido preparativa utilizando-se um Cromatógrafo Varian modelo 2440 S, operando com coluna de 3/8" \times 6 m, de 30% de SE-30 sobre Chromosorb W 60/80 mesh, temperatura programada de 120 a 220°C. Temperatura do detector de ionização de chama 290°C. Nitrogênio foi usado como gás de arraste.

Identificação dos constituintes: A identificação dos constituintes foi feita por:

1 — Tempo de retenção relativa em Cromatógrafo Varian modelo 2440 S, operando com colunas de 3% de SE-30 e 5% de Carbowax 20 M, sobre Chromosorb W, colunas de 1/8" \times 4 m, em temperaturas variáveis, conforme o componente a identificar, utilizando-se nitrogênio como gás de arraste;

2 — Ressonância magnética protônica, utilizando-se instrumento Varian modelo XL-100-12, 100 MHz;

3 — Espectrometria de Massa utilizando-se um instrumento Varian modelo CH 5-DF, acoplado a sistema de processamento de dados Varian SS-100 MS.

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos ao Dr. João Murça Pires e ao Dr. William A. Rodrigues pela coleta e identificação do material vegetal. A classificação das piperáceas foi efetuada pela Dra. Carmem Lúcia Falcão Ichaso.

SUMMARY

The major constituents of several amazonian species belonging to the families Annonaceae, Bignoniaceae, Burseraceae, Compositae, Euphorbiaceae, Labiatae, Lauraceae, Leguminosae-Papilionoideae, Myrtaceae, Piperaceae and Zingiberaceae are described.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALENCAR, R.; LIMA, R.A. DE; CORRÊA, R.G.C.; GOTTLIEB, O.R.; MARX, M.C.; SILVA, M.L. DA; MAIA, J.G.S.; MAGALHÃES, M.T.

1971 — Óleos essenciais de plantas brasileiras. *Acta Amazonica*, 1(3): 41-43.

- ALVARENGA, M.A. DE; BROCKSOM, U.; CASTRO, C.O.; GOTTLIEB, O.R.; MAGALHÃES, M.T.
1977 — Neolignans from *Aniba burchellii*. **Phytochemistry**, 16: 1797-1799.
- ARAÚJO, V.C. DE; CORRÊA, R.G.C.; MAIA, J.G.S.; SILVA, M.L. DA; GOTTLIEB, O.R.; MARX, M.C.; MAGALHÃES, M.T.
1971 — Óleos essenciais da Amazônia contendo linalol. **Acta Amazonica**, 1(3): 45-47.
- BRAZ FILHO, R.; FIGLIOULO, R.; GOTTLIEB, O.R.
1980 — Neolignans from a *Nectandra* species. **Phytochemistry**, 19(4): 659-62.
- CORRÊA, R.G.; SILVA, M.L. DA; MAIA, J.G.S.; GOTTLIEB, O.R.; MOURÃO, J.C.; MARX, M.C.; MORAES, A.A. DE; KOKETSU, M.; MOURA, L.L.; MAGALHÃES, M.T.
1972 — Óleos essenciais de espécies do gênero *Calypttranhes*. **Acta Amazonica**, 2(3): 53-54.
- DIAZ, A.M.P. & GOTTLIEB, O.R.
1979 — Propiophenones from *Piper marginatum*. **Planta Médica**, 35: 190-191.
- GOTTLIEB, O.R.
1972 — Chemosystematics of the Lauraceae. **Phytochemistry**, 11: 1537-1570.
- GOTTLIEB, O.R. & MAGALHÃES, M.T.
1960 — Modified distillation trap. **Chemist-Analyst**, 49: 114.
- MORAES, A.A. DE; MOURÃO, J.C.; GOTTLIEB, C.R.; SILVA, M.L. DA; MARX, M.C.; MAIA, J.G.S.; MAGALHÃES, M.T.
1972b — Óleos essenciais da Amazônia contendo timol. **Acta Amazonica**, 2(1): 45-46.
- MORAES, A.A. DE; REZENDE, C.M.A. DA M.; BÜLOW, M.V. VON.; MOURÃO, J.C.; GOTTLIEB, O.R.; MARX, M.C.; ROCHA, A.I. DA; MAGALHÃES, M.T.
1972a — Óleos essenciais de espécies do gênero *Aniba*. **Acta Amazonica**, 2(1): 41-44.
- MORS, W.B.; CASCON, S.C.; TURSCH, B.; APLIN; DURHAM
1965 — Ichthyothereol and its acetate, the active polyacetylene constituents of *Ichthyothere terminalis* (Spreng.) Malme, a fish poison from the lower Amazon. **J. Am. Chem. Soc.**, 87: 5237-5241.
- NAVES, Y.R.; GOTTLIEB, O.R.; MAGALHÃES, M.T.
1961 — Sur l'huile essentielle d'*Ocotea teleiandra*. **Helv. Chim. Acta**, 44: 1121-1123.
- SILVA, M.L. DA; MAIA, J.G.S.; MOURÃO, J.C.; PEDREIRA, G.; MARX, M.C.; GOTTLIEB, O.R.; MAGALHÃES, M.T.
1973 — Óleos essenciais da Amazônia. VI. **Acta Amazonica**, 3(3): 41-42.

(Aceito para publicação em 18/09/80)