

A. I. Reis Luz (*)
M. G. Bichara Zoghbi (*)
M. L. da Silva (*)
L. S. Ramos (**)
J. G. Soares Maia (***)

RESUMO

Dois variedades químicas de *Hyptis mutabilis* foram estudadas. Uma delas, a variedade A, contém α e β -pineno, α e β -felandreno e β -cariofileno como os principais constituintes de seu óleo essencial. A outra variedade B, apresentou *p*-cimeno, 1,8-cineol, timol, β -cariofileno e β -elemeno como os seus principais componentes.

INTRODUÇÃO

Hyptis mutabilis (Rich.) Brig., da família das lamiáceas, ocorre na América Tropical e é conhecida como "alfavacão", sendo reputada pelas suas propriedades medicinais e devido ao seu largo emprego na culinária regional da Amazônia.

Os óleos essenciais de algumas espécies do gênero *Hyptis*, com ocorrência na região amazônica, foram descritos previamente pelo nosso grupo (Gottlieb et al., 1981; Luz et al., 1984). Como parte do levantamento químico das plantas odoríferas da Amazônia, que estamos efetuando, foram analisados os componentes voláteis dos óleos essenciais de dois exemplares de *Hyptis mutabilis*. Um dos exemplares, da variedade A, coletado no Estado do Mato Grosso, é composto principalmente de α -pineno (16,75%), β -pineno (7,12%), α -felandreno (18,44%), β -felandreno (7,05%) e β -cariofileno (13,10%), enquanto que o outro, da variedade B, colhido no Estado do Pará, contém como principais componentes na mistura, *p*-cimeno (15,14%), 1,8-cineol (5,67%), timol (7,85%), β -cariofileno (12,35%) e β -elemeno (9,52%). O óleo essencial da espécie de *Hyptis mutabilis* que ocorre no Nordeste Brasileiro possui como componentes voláteis principais o 1,8-cineol e o β -cariofileno (Cra veiro et al., 1981), à semelhança do exemplar colhido no Estado do Pará.

(*) Departamento de Produtos Naturais, INPA/MCT, Manaus-AM.

(**) Department of Chemistry, University of Washington, Seattle, USA.

(***) Departamento de Botânica. Museu Paraense Emílio Goeldi, Belém-PA.

PARTE EXPERIMENTAL

O material botânico de *Hyptis mutabilis* foi coletado na região do Aripuanã, na proximidade da Cachoeira de Dardanelos, no Estado do Mato Grosso (variedade A) e próximo da cidade de Tacioteua, no Estado do Pará (variedade B). Amostras dos dois espécimens foram depositadas nos herbários do INPA (variedade A, número 84.255), em Manaus, e MPEG (variedade B, número 72.094), em Belém. As plantas, de porte herbáceo, foram secas ao ar livre e submetidas a hidrodestilação com vapor direto, de acordo com técnica tradicional (Guenther, 1952). Os óleos essenciais obtidos foram secos na presença de sulfato de sódio anidro e apresentaram os seguintes rendimentos: variedade A 0,3%; variedade B 0,4%.

Os óleos essenciais foram analisados em um CG Carlo Erba modelo 3160, com ionização de chama, usando uma coluna capilar de sílica de 0,25 μ m de SE-54. Hidrogênio foi usado como gás de arraste, regulado para fornecer uma velocidade linear de 33 cm/seg (medidos a 150°C) e fluxo compatível com a relação 20:1. Injeção de 2 μ l no modo "splitless" foi efetuada usando-se uma solução n-hexano na proporção de 1:1000, seguida de um intervalo de 30 seg para purgar o solvente. A injeção foi feita com a temperatura do forno a 50°C. Após os 3 min iniciais, a temperatura foi programada para 6°C/min, até 230°C.

A análise por CG/EM foi efetuada em um sistema Finnigan modelo 4000, com sistema de dados Incos. Uma coluna capilar de sílica, idêntica àquela usada na análise por CG, foi instalada no CG a partir de um separador tipo Grob e ligada diretamente a fonte de íons do EM. Hélio foi usado como gás de arraste. O modo de injeção e o programa de temperatura foram os mesmos empregados no CG, exceto a adoção de um gradiente de 4°C/min. O EM foi operado por impacto eletrônico a 70eV. O filtro do quadrupolo varreu a faixa de 34 a 434 daltons, a cada segundo, e os dados espectrais foram inseridos em disco para posterior re-exame.

As identidades das substâncias foram atribuídas por comparação de seus espectros e dados de retenção cromatográficos, com dados análogos de substâncias autênticas (Tabela 1). As demais identificações foram feitas por comparação de seus espectros de massas com aqueles registrados na biblioteca do sistema de dados, ou obtidos na literatura. Neste último caso, as identificações são consideradas tentativas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A variedade A de *Hyptis mutabilis* distingue-se da variedade B face a presença, na primeira, de valores significativos dos hidrocarbonetos monoterpênicos α - e β -pineno (16,75 e 7,12%, respectivamente). A ocorrência destes componentes na variedade B é inexpressiva (0,30 e 0,51%, respectivamente). De forma idêntica, observa-se na variedade A a presença de α - e β -felandreno (18,44 e 7,05%, respectivamente) e, total ausência destes na variedade B. Por outro lado, a variedade B apresenta em seu óleo essencial monoterpenos como p-cimeno (15,14%), 1,8-cineol (5,67%) e timol (7,85%), enquanto que estes constituintes não foram observados na variedade A, a exceção de pequena quantidade de

p-cimeno (1,14%).

Uma vez que os dois exemplares de *Hyptis mutabilis* diferem na composição de seus óleos essenciais, estes são considerados raças químicas dentro da mesma espécie. A existência de variações químicas infraespecíficas, fundamentadas na composição de óleos essenciais, tem sido descrita em várias famílias botânicas. Por exemplo, Lauraceae (Ocatea: Mors et al., 1959; Gottlieb & Magalhães, 1960; Gottlieb et al., 1962a e 1962b), Lamiaceae (*Mentha*: Lawrence & Morton, 1972), Verbenaceae (*Lippia*: Fester, 1962) e Myrtaceae (*Calyptranthes*: da Silva et al., 1984).

O relacionamento químico entre os terpenóides acíclicos, cíclicos e bicíclicos encontrados nos óleos essenciais de *Hyptis mutabilis*, tem sido proposto em estudos biossintéticos (Weissmann, 1966; Newman, 1972). Os resultados destes estudos indicam que basta somente uma pequena mudança no caminho biossintético destes componentes de óleos essenciais, para permitir a caracterização diferenciada em formas químicas, enquanto essas formas permanecem indistinguíveis morfológicamente.

A possibilidade de surgimento de artefatos, entre esses principalmente p-cimeno, durante a extração dos óleos essenciais foi descartada devido ao fato de que estes óleos foram obtidos por procedimentos idênticos, envolvendo a mesma pressão de vapor e temperatura, além de total ausência de qualquer material metálico que poderia catalisar transformações químicas entre os componentes voláteis existentes nas misturas.

Os cromatogramas dos óleos essenciais de *Hyptis mutabilis* constam nas Figuras 1 e 2. Os componentes voláteis identificados, bem como, suas concentrações relativas, são assinaladas na Tabela 1.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Banco da Amazônia S.A. e ao CNPq pelo apoio financeiro e ao Engenheiro Milton Hélio Lima da Silva, do Departamento de Botânica do Museu Paraense Emílio Goeldi, pela assistência técnica fornecida.

SUMMARY

Two infraspecific chemical forms in *Hyptis mutabilis* were studied. One of them, variety A, contains α - and β -pinene, α - and β -phellandrene, and β -caryophyllene as the principal constituents of its essential oil. The other, variety B, is shown to include p-cymene, 1,8-cineole, thymol, β -caryophyllene and β -elemene as its major oil components.

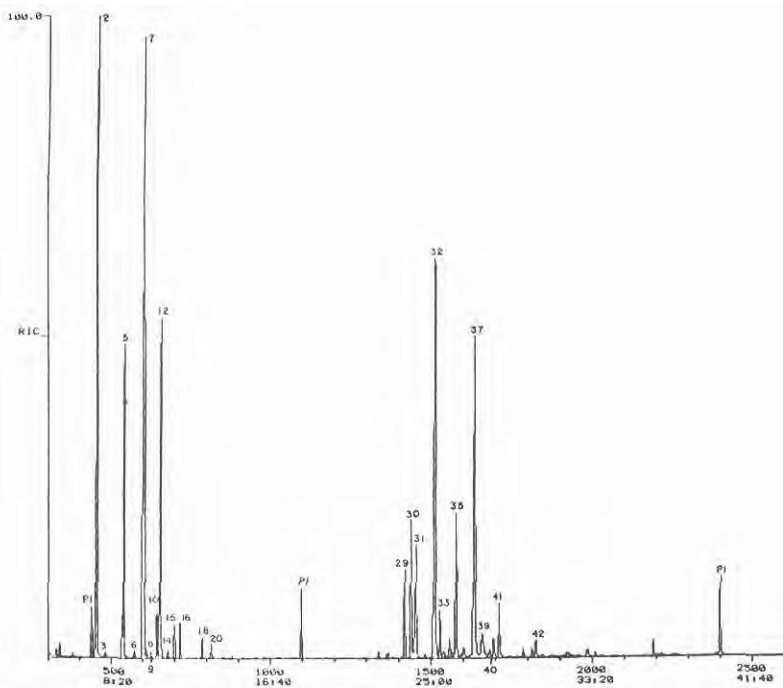


Fig. 1. Cromatograma do óleo de *H. mutabilis* (var. A)

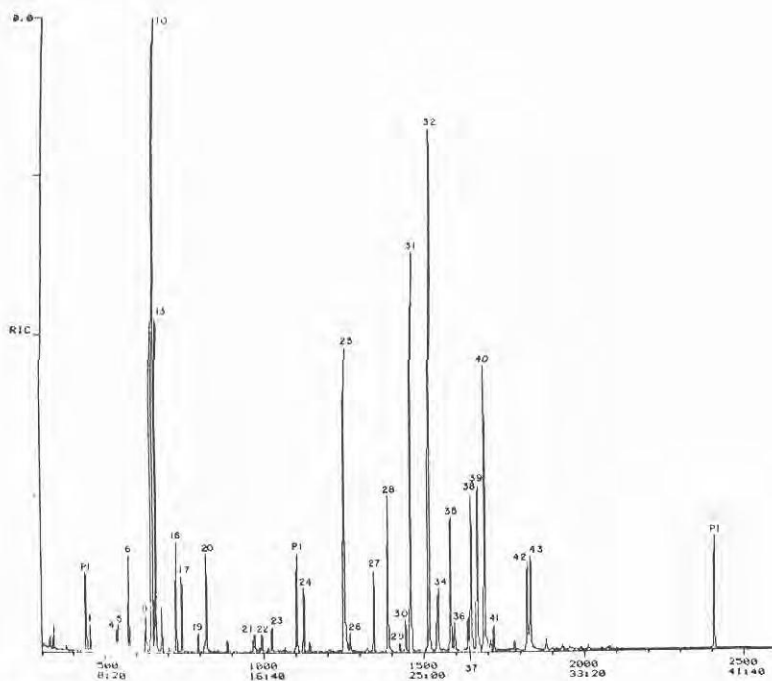


Fig. 2. Cromatograma do óleo de *H. mutabilis* (var. B).

Tabela 1. Componentes voláteis dos óleos essenciais de *Hyptis mutabilis*.

Nº	Nome do composto	TRR*	Identificação**	Var. A	Var. B
1	α -Tujeno	0,401	CG/EM	-	1,80
2	α -Pinoeno	0,413	CG/EM	16,75	0,30
3	Canfeno	0,431	CG/EM	0,09	-
4	Sabineno	0,487	CG/EM	-	0,33
5	β -Pinoeno	0,496	CG/EM	7,12	0,51
6	Mirceno	0,521	CG/EM	0,15	1,85
7	α -Felandreno	0,545	CG/EM	18,44	-
8	Δ^3 -Careno	0,562	CG/EM	0,13	-
9	α -Terpineno	0,570	CG/EM	0,12	-
10	<i>p</i> -Cimeno	0,588	CG/EM	1,14	15,14
11	β -Felandreno	0,600	CG/EM	7,05	-
12	1,8-cineol	0,604	CG/EM	-	5,67
13	<i>cis</i> - α -Ocimeno	0,615	CG/EM	0,18	0,74
14	<i>Trans</i> - α -Ocimeno	0,636	CG/EM	0,68	-
15	γ -Terpineno	0,655	CG/EM	0,70	1,93
16	Monoterpeno oxigenado (154)	0,674	n	-	1,34
17	α -Terpinoleno	0,717	CG/EM	0,45	-
18	Cimenoal (tent.)	0,722	MS	-	0,33
19	Linalol	0,742	CG/EM	0,29	1,77
20	Borneol	0,878	CG/EM	-	0,32
21	4-Terpineol	0,901	CG/EM	-	0,34
22	α -Terpineol	0,929	CG/EM	-	0,43
23	Carvona	1,038	CG/EM	-	1,21
24	Timol	1,137	CG/EM	-	7,85
25	Carvacrol	1,150	CG/EM	-	0,35
26	δ -Elemenol	1,220	CG/EM	-	1,44
27	β -Cubebeno (tent.)	1,243	MS	-	2,93
28	α -Copaeno	1,295	CG/EM	2,00	-
29	β -Bourboneno (tent.)	1,310	MS	3,24	-
30	β -Elemeno	1,325	CG/EM	2,88	9,52
31	α -Cariofileno	1,376	CG/EM	13,10	12,35
32	Hidroc. sesquiterpênico (204)	1,391	n	1,15	-
33	Germacreno B (tent.)	1,406	MS	-	1,23
34	α -Humuleno	1,437	CG/EM	3,24	2,95
35	Aramadendreno (tent.)	1,450	MS	-	0,59
36	α -Guaiano (tent.)	1,496	MS	6,32	0,61
37	Sesquiterpeno oxigenado (220)	1,502	n	-	0,61
38	γ -Elemeno	1,517	CG/EM	0,59	3,14
39	β -Bisaboleno (tent.)	1,533	MS	0,48	5,56
40	δ -Cadineno	1,560	CG/EM	1,16	0,41
41	Hidroc. sesquiterpênico (204)	1,654	n	0,41	1,53
42	Sesquiterpeno oxigenado (222)	1,664	n	-	1,55

(*) Relativo ao padrão interno, pelargonato de metila.

(**) CG/EM: identificação confirmada por tempo de retenção e espectro de massa.

MS: identificação efetuada por comparação com espectro de massa da literatura.

n: não foi possível comparar com tempo de retenção e espectro de massa.

Referências bibliográficas

- Craveiro, A. A.; Fernandes, A. G.; Andrade, C. H. S.; Matos, F. J. A.; Alencar, J. W. & Machado, M. I. L. - 1981. **Óleos essenciais do Nordeste**. Fortaleza, Ed. UFC. 68p.
- Fester, G. A. - 1962. Variedades fitoquímicas en plantas aromaticas argentinas. **Revista de la Facultad de Ingenieria Quimica**, 31:39.
- Gottlieb, O. R. & Magalhães, M. T. - 1960. Physiological varieties of **Ocotea pretiosa**. II. Perf. Ess. **Oil Record**, 51:18.
- Gottlieb, O. R.; Fineberg, M.; Magalhães, M. T. - 1962a. Physiological varieties of **Ocotea pretiosa**. III. Perf. Ess. **Oil Record**, 53:219.
- Gottlieb, O. R.; Fineberg, M.; Magalhães, M. T. - 1962b. Physiological varieties of **Ocotea pretiosa**. IV. Perf. Ess. **Oil Record**, 53:26.
- Gottlieb, O. R.; Koketsu, M.; Magalhães, M. T.; Maia, J. G. S.; Mendes, P. H.; da Rocha, A. I.; da Silva, M. L.; Wilberg, V. C. - 1981. Óleos essenciais da Amazônia. VII. **Acta Amazonica**, 11:43.
- Guenther, E. - 1952. **The essential oils**. New York, D. van Nostrand, v. 1, p. 38.
- Lawrence, B. M. & Morton, J. K. - 1972. Cytological and chemical variation in **Mentha arvensis** L. **Anais Acad. Brasil. Cienc.**, 44(suplemento):38.
- Luz, A. I. R.; Zoghbi, M. G. B.; Ramos, L. S.; Maia, J. G. S.; da Silva, M. L. - 1984. Essential oils of some amazonian Labiatae. I. Genus **Hyptis**. **J. Nat. Prod.**, 47:745.
- Mors, W. B.; Magalhães, M. T.; Gottlieb, O. R. - 1959. Physiological varieties of **Ocotea pretiosa**. Perf. Ess. **Oil Record**, 50:26.
- Newman, A. A. - 1972. **Chemistry of terpenes and terpenoids**. New York, Academic Press, p. 11.
- Silva, M. L. da; Luz, A. I. R.; Zoghbi, M. G. B.; Ramos, L. S.; Maia, J. G. S. - 1984. Essential oil variation in **Calyptanthus spruceana**. **Phyt.**, 23:2515.
- Weissmann, G. - 1966. **The distribution of terpenoids**. IN: Swain, T. Ed. "**Comparative Phytochemistry**". New York, Academic Press. 97 p.

(Aceito para publicação em 05.01.1989)