

# Estudo químico de duas plantas medicinais da amazônia: *Philodendron scabrum* k. Krause (araceae) e *Vatairea guianensis* aubl. (fabaceae)

Ivonei OTTOBELLI<sup>1</sup>, Valdir Alves FACUNDO<sup>2</sup>, Juliana ZULIANI<sup>3</sup>, Cleber Calado LUZ<sup>4</sup>, Henrique Otávio Braga BRASIL<sup>5</sup>, Júlio Sanches Linhares Teixeira MILITÃO<sup>6</sup>, Raimundo BRAZ-FILHO<sup>7</sup>

## RESUMO

Este trabalho relata o estudo químico de duas plantas medicinais da Amazônia: *Philodendron scabrum* K. Krause (Araceae) e *Vatairea guianensis* Aubl. (Fabaceae). As composições dos óleos essenciais dos cipós de *P. scabrum* e dos frutos de *V. guianensis*, respectivamente, foram analisadas em CG-DIC e CG-EM. Os constituintes majoritários dos cipós de *P. scabrum* foram óxido de cariofileno (19,42%),  $\alpha$ -copaeno (16,08%) e  $\beta$ -bisaboleno (10,01%); e nos frutos de *V. guianensis* foram o ácido (9Z)-octadecenoico (24,95%) e o ácido docosahexaenoico (24,17%).  $\beta$ -sitosterol e o alquilresorcinol 1-hexadecanoil-2,6-dihidroxibenzeno foram isolados do extrato etanólico dos cipós de *P. scabrum*; e do extrato etanólico dos frutos de *V. guianensis*, foram isoladas as antraquinonas crisofanol e fisiona. As determinações estruturais foram baseadas em dados de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C. RMN, uni e bidimensional e comparação com dados da literatura.

**PALAVRAS-CHAVE:** *Philodendron scabrum*, *Vatairea guianensis*, óleo essencial, antraquinonas

## Chemical study of two Amazonian medicinal plants: *Philodendron scabrum* K. Krause (Araceae) and *Vatairea guianensis* Aubl. (Fabaceae)

## ABSTRACT

This work describes the chemical study of two medicinal plants of the Amazon *Philodendron scabrum* K. Krause (Araceae) and *Vatairea guianensis* Aubl. (Fabaceae). Essential oils composition from stems of *Philodendron scabrum* K. Krause (Araceae) and fruits of *Vatairea guianensis* Aubl. (Fabaceae), respectively were analyzed in GC-FID and GC-MS. The major constituents from stems of *P. scabrum* were caryophyllene oxide (22.42%),  $\alpha$ -copaene (16.08%) and  $\beta$ -bisabolene (12.01%) and from fruits of *V. guianensis* were (9Z)-octadecenoic acid (24.95%) and docosahexenoic acid (24.17%).  $\beta$ -sitosterol and alkylresorcinol 1-hexadecanoyl-2,6-dihydroxybenzene were isolated from ethanolic extracts from stems of *P. scabrum* and from ethanolic extracts from fruits of *V. guianensis*, the anthraquinones chrysophanol and physcion were isolated. The structure of isolated compounds we determine were based on data from <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR, including two dimensional analyses and comparison with literature data.

**KEYWORDS:** *Philodendron scabrum*, *Vatairea guianensis*, essential oil, anthraquinones

<sup>1</sup> Instituto João Neóricio. ivoneiottobelli@bol.com.br

<sup>2</sup> Universidade Federal de Rondônia. vfacundo@unir.br

<sup>3</sup> Instituto de Pesquisas Patológicas da Amazonia. zuliani.juliana@gmail.com

<sup>4</sup> Instituto João Neóricio. clebercalado@ymail.com

<sup>5</sup> Instituto João Neóricio. otaviohenrique@bol.com.br

<sup>6</sup> Universidade Federal de Rondônia. militao@unir.br

<sup>7</sup> Pesquisador visitante emérito-FAPERJ-UENF-UFRRJ. braz@uenf.br

## INTRODUÇÃO

A medicina tradicional baseia-se principalmente nas plantas medicinais. A utilização destas plantas, no tratamento e cura de algum tipo de doença, é uma prática milenar e, ainda hoje, aparece como o principal recurso terapêutico de muitos grupos e comunidades étnicas. As informações populares conduziram, ao longo dos anos, uma gama de informações de grande validade com relação à eficiência e os efeitos medicinais das plantas. Estas informações continuam sendo, até hoje, de grande importância e com isto mais estudos químicos com as plantas medicinais fazem-se necessários para validar o uso popular destes vegetais e identificar substâncias naturais bioativas.

A família Araceae compreende cerca de 105 gêneros e, aproximadamente, 3.300 espécies entre herbáceas e trepadeiras (Grayum 1990). Dentre os gêneros com maior número de espécies destacam-se *Anthurium* e *Philodendron*, com muitos representantes nativos do Brasil. *Philodendron scabrum* K. Krause (Araceae) é conhecida popularmente como “cipó ambé” e “banana ambé”. O cipó é utilizado, principalmente, pela população do baixo Madeira, Porto Velho e Rondônia, no tratamento de mordida de serpente e a infusão dos talos é utilizada como analgésico. O contato prolongado com as folhas de *P. scabrum* ocasiona irritação na pele. Existem registros na literatura relatando que espécies do gênero *Philodendron* apresentam constituintes químicos possuidores de atividade bactericida, antiprotozoárias contra *Trypanosoma cruzi* e *Trichomonas vaginalis* (Yoshikaqa *et al.* 1992; Muelas-Serrano *et al.* 2000). Compostos alquil e arilresorcinol têm sido isolados de espécies deste gênero e caracterizados de acordo com seu grau de insaturação na cadeia alifática. Estes compostos são os responsáveis pelas atividades causadoras de dermatite alérgica ocasionada por plantas deste gênero (Ponchet *et al.* 1980; Knight *et al.* 1996).

A família Fabaceae, tem distribuição cosmopolita, apresentando entre 400 e 500 gêneros e mais de 10.000 espécies. Esta família é constituída por vegetais que fornecem os mais diversos produtos para a vida humana, como alimentos, forragem para a criação de gado, substâncias medicinais, pesticidas, combustíveis e produtos industriais (Harborne *et al.* 1971; Schwantes *et al.* 1981).

O gênero *Vatairea*, pertencente à família Fabaceae, compreende somente 7 espécies de árvores, as quais são difundidas no Brasil, na Guiana e nas regiões litorais atlânticas da América Central e do México (Schongart *et al.* 2007). A espécie *V. guianensis* é uma árvore encontrada na região Amazônica tanto em áreas inundadas como em áreas não-inundadas (Parolin *et al.* 1998). O período de inflorescência ocorre nos meses de fevereiro e março e sua frutificação entre abril e junho (Schongart *et al.* 2002). A madeira é usada e comercializada principalmente na construção de casas

(Loureiro *et al.* 2000). É conhecida popularmente pelos nomes “fava-de-impigem”, “fava-de-bolacha”, “faveira-amarela”, “faveira-de-impigem”, “faveira grande” e “lombrigueira”. Informações populares reportam que a população da região do médio e baixo Amazonas utiliza as favas de espécies do gênero *Vatairea*, principalmente as de *V. guianensis*, contra diversos tipos de micoses superficiais sob a forma de tintura alcoólica ou por aplicação direta de suas “amenduas” maceradas. A literatura registra os trabalhos de Formiga *et al.* (1975) que relatam o isolamento de crisofanol, emodina, formonometina, 7-hidroxi-flavona, sitosterol e estigmasterol, a partir do extrato benzênico do tronco da *V. heteroptera*.

Este trabalho relata o estudo químico de duas plantas medicinais da região Amazônica, *P. scabrum* e *V. guianensis*, objetivando contribuir para o conhecimento químico de plantas dos gêneros *Philodendron* e *Vatairea*.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Procedimentos experimentais

Os pontos de fusão foram determinados em aparelho Mettler Toledo, com placa aquecedora modelo FP82HT e central de processamento FP90, acoplado a um microscópio óptico monocular. As determinações foram realizadas a uma velocidade de aquecimento de 6 °C por min. e os valores obtidos não foram corrigidos.

Os espectros de absorção na região do infravermelho (IV) foram obtidos em espectrômetro Perkin Elmer, modelo FT-IR Spectrum 1000, usando-se pastilhas de KBr.

Os espectros 1D e 2D de ressonância magnética nuclear (RMN) foram registrados em espectrômetro Bruker DRX-500 (<sup>1</sup>H: 500 MHz; <sup>13</sup>C: 125 MHz), utilizando-se CDCl<sub>3</sub> como solvente e como referência interna o sinal residual do solvente usado.

### Material vegetal

As amostras de *P. scabrum* e *V. guianensis* foram coletadas na área do Parque Ecológico de Porto Velho, Rondônia, em 14 de fevereiro de 2007. A identificação botânica das plantas foi realizada pelo Dr. José Ferreira Ramos do herbário do Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia (INPA), onde as exsiccatas encontram-se depositadas sob os números 213530 para *P. scabrum* e 223304 para *V. guianensis*.

### Análise dos óleos essenciais

#### CG-EM

A caracterização dos componentes do óleo essencial por CG-EM foram realizadas em espectrômetro de massas modelo HP-5971A, acoplado a um cromatógrafo gasoso, modelo HP-5890A, série II, equipado com coluna capilar de fenilmetilsiloxano DB-5 (J e W) L = 30 m, di = 0,25 mm, df

= 0,25  $\mu\text{m}$ , injetor tipo *split-splitless*, tendo hélio como gás de arraste (fluxo de 1,0 mL por min). Condições cromatográficas: Injetor a 250 °C no modo *split* (1:6), detector a 280 °C, temperatura inicial de 50°C seguido por uma rampa de 4 °C por min até 180 °C, e 20 °C por min de 180 °C até 280 °C. O modo de operação do espectrômetro de massas foi por impacto de elétrons a 70 eV.

#### CG-DIC

As análises dos óleos essenciais por CG-DIC foram realizadas em um cromatógrafo CG17A (Shimadzu), equipado com DIC (detector de ionização por chama), injetor tipo *split-splitless*. Coluna cromatográfica capilar de fenilmetilsiloxano DB-5 (J e W) L = 30 m, di = 0,25 mm, df = 0,25  $\mu\text{m}$ , tendo hélio como gás de arraste (fluxo de 1,0 mL por min). Utilizou injetor a 280 °C no modo *split* (1:5), detector a 280 °C e temperaturas programadas: 35 °C seguido de uma rampa de 5 °C por min até 180 °C, depois 17 °C por min até 280 °C com uma isoterma de 10 min.

Identificação dos constituintes químicos dos óleos essenciais

A identificação de cada constituinte foi realizada comparando-se o espectro de massas de cada componente com espectros de massas armazenados em espectroscopia Wiley e banco de dados digital (Alencar *et al.* 1990), bem como por comparação com espectros de massas disponíveis na literatura (Adams 1995) considerando rigorosamente o padrão de fragmentação, além do índice de Kovats corrigido para cada constituinte.

#### Extrações dos óleos essenciais de *P. scabrum* e *V. guianensis*

Os cipós frescos de *P. scabrum* (2,5 Kg) e os frutos frescos de *V. guianensis* (0,9 Kg), devidamente triturados, foram submetidos à hidrodestilação por 3 horas, utilizando-se extratores de vidro tipo Clevenger modificado. Os óleos essenciais extraídos foram secos com sulfato de sódio anidro, acondicionados em pequenos frascos de vidro âmbar e mantidos sob refrigeração antes de serem analisados.

#### Isolamento dos constituintes fixos de *P. scabrum*

O material vegetal, 2,1 Kg de cipó, após ter sido extraído o óleo essencial foi seco em estufa com ventilação a 60 °C, em seguida foi submetido à extração com etanol à temperatura ambiente por três dias (2 x 3 litros). A destilação do solvente sob pressão reduzida forneceu 46,0 g de extrato etanólico de coloração marrom. Parte deste extrato (32,0 g) foi submetido a uma coluna filtrante de sílica gel, sendo eluído com hexano, acetato de etila e metanol. O eluato hexânico (8,3 g) foi submetido a uma cromatografia em coluna de sílica gel e eluído com hexano: acetato de etila em gradiente de polaridade crescente. Desta forma foram obtidas 34 frações

que, após comparação em cromatografia em camada delgada de sílica, foram reunidas, resultando em 12 frações F-1-12. A fração F-5 (149,1 mg) foi submetida a uma cromatografia em coluna de sílica e eluída com hexano: acetato de etila em gradiente de polaridade crescente, levando desta forma ao isolamento do composto 1. A Fração F-10 foi submetida às mesmas condições cromatográficas citadas acima que levaram ao isolamento do composto 2.

#### Isolamento dos constituintes fixos de *V. guianensis*

O material vegetal 0,7 Kg de frutos, após ter sido extraído o óleo essencial, foi seco em estufa com ventilação a 60 °C, em seguida foi submetido à extração com etanol a temperatura ambiente por três dias (2 x 1,5 litros). A destilação do solvente sob pressão reduzida forneceu 16,0 g de extrato etanólico de coloração marrom. Parte deste extrato (14,2 g) foi submetido a uma coluna filtrante de sílica gel, sendo eluído com hexano, clorofórmio, acetato de etila e metanol. O eluato clorofórmio (8,3 g) foi submetido a uma cromatografia em coluna de sílica e eluída com hexano: clorofórmio em gradiente de polaridade crescente. Desta forma foram obtidas 44 frações que, após comparação em cromatografia em camada delgada de sílica, foram reunidas, resultando em 22 frações F-1-22. A fração F-19 (240,1 mg) foi submetida a uma cromatografia em coluna de sílica e eluída com hexano: clorofórmio em gradiente de polaridade crescente, levando desta forma ao isolamento do composto 3. A fração F-21 foi submetida às mesmas condições cromatográficas citadas acima que levaram ao isolamento do composto 4.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foram obtidos os óleos essenciais dos cipós de *P. scabrum* e dos frutos de *V. guianensis*, respectivamente. Os rendimentos dos óleos essenciais, calculados sobre a massa do material fresco, foram de 0,05% para os cipós de *P. scabrum* e 0,12% para os frutos de *V. guianensis*. Os componentes químicos identificados em ambos os óleos, incluindo seus respectivos tempos de retenção, índices de Kovats e porcentagens, estão sumarizados na Tabela 1. Foram determinadas as composições químicas dos óleos essenciais em um elevado percentual, 91,74% para os cipós de *P. scabrum* e 90,23% para os frutos de *V. guianensis*.

O óleo essencial dos cipós de *P. scabrum* revelou ser constituído por 9,63% de monoterpenos e 82,11% de sesquiterpenos. Os sesquiterpenos majoritários foram o óxido de cariofileno (19,42%),  $\alpha$ -copaeno (16,08%) e  $\beta$ -bisaboleno (10,01%), enquanto o  $\alpha$ -zingibereno,  $\alpha$ -bergamoteno,  $\alpha$ -curcumeno e óxido de humuleno tiveram percentuais muito parecidos, em torno de 6,0%. Com o objetivo de realizar uma possível comparação entre a composição química do óleo essencial de plantas do gênero *Philodendron*, foi realizada uma

busca na literatura e somente dois estudos foram encontrados. No primeiro foram estudadas seis amostras de óleos essenciais das raízes de *P. acutatum*, coletadas no norte do Brasil (Viana *et al.* 2002). Os constituintes majoritários foram  $\alpha$  e  $\beta$ -pineno com um percentual em torno de 23,0%, as cetonas 2-undecanona e 2-tridecanona com um percentual variando entre 21,8 a 34,3% e o  $\beta$ -bisaboleno com concentração variando entre 0,8 e 49,5%. O segundo registro trata da composição química do óleo essencial das raízes de *P. imbé*, sendo que os constituintes majoritários detectados foram o  $\alpha$  e  $\beta$ -pineno 13,3% e 15,8%, respectivamente, limoneno 15,5%, espatulenol 14,2% e óxido de cariofileno 10,3% (Bezerra *et al.* 2002). Uma rápida comparação revelou que no óleo essencial dos cipós de *P. scabrum*, os constituintes  $\alpha$  e  $\beta$ -pineno, óxido de cariofileno, limoneno e  $\beta$ -bisaboleno, estão presentes em grande parte das amostras dos óleos estudados. Outra observação é a grande concentração de sesquiterpenos identificados no óleo essencial de *P. scabrum* (82,11%) e um pequeno percentual nos óleos essenciais de *P. acutatum* e *P. imbé*, abaixo de 5% (Viana *et al.* 2002; Bezerra *et al.* 2002).

O óleo essencial dos frutos de *V. guianensis* apresentou-se muito viscoso e com uma coloração vermelha. Sua constituição revelou ser, quase que exclusivamente, formada por aldeídos (23,26%) e ácidos carboxílicos (64,73%). Entre os aldeídos identificados, o dodecanal foi o que se apresentou em maior concentração 7,98%. Dos ácidos carboxílicos identificados, 49,12% correspondem a dois ácidos graxos *cis*-insaturados, o ácido (9*Z*)-octadecenoico (24,95%) e o ácido docosaexaenoico (24,17%), sendo este último pertencente à classe dos ômega-3 (Carvalho *et al.* 2003). O ácido graxo docosaexaenoico, também conhecido como o DHA (22:6n-3), tem importante função na formação, desenvolvimento e funcionamento do cérebro e da retina (Chen *et al.* 1996; Sangiovanni e Chew 2005). O ácido graxo (9*Z*)-9-octadecenoico, também conhecido como oleico, é um ácido graxo essencial (Omega-9), o qual participa do nosso metabolismo, desempenhando um papel fundamental na síntese dos hormônios (Sangiovanni e Chew 2005).

O fracionamento do eluato hexânico empregando a cromatografia em gel de sílica, levou ao isolamento de dois compostos o esteróide 1 e o alquilresorcinol 2. Com base nas análises dos dados espectroscópicos de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e comparação com dados na literatura, foi possível identificar o composto 1, como sendo o esteróide  $\beta$ -sitosterol (34,1 mg, Macari *et al.* 1990; p.f. 136  $^{\circ}\text{C}$ , lit. Dela Greca *et al.* 1990, 137  $^{\circ}\text{C}$ ).

O espectro na região do infravermelho do composto 2 exibiu bandas de absorção, entre outras, em 3385  $\text{cm}^{-1}$  de ligação hidrogênio intramolecular, 1635  $\text{cm}^{-1}$  de grupamento carbonila e absorções de átomos de hidrogênios aromáticos em 1604, 1511 e 1455  $\text{cm}^{-1}$ . O espectro de massa exibiu um pico em m/z 348 u.m.a, compatível com uma fórmula molecular

**Tabela 1** - Composição química (%), Tempo de Retenção (TR) e Índice Kovats calculado (IKc) do cipó de *P. scabrum* e dos frutos de *V. guianensis*.

Constituintes	(TR)	(IK <sub>c</sub> )	P. Scabrum V. guianensis	
			(%)	(%)
hexanal	3,3	789	-	4,39
(2 <i>Z</i> )-heptenal	7,5	890	-	1,87
$\alpha$ -pineno	6,7	937	3,90	-
$\beta$ -pineno	8,3	969	2,34	-
limoneno	10,5	1013	3,39	-
(3 <i>E</i> )-octen-2-ol	13,7	1042	-	0,79
$\alpha$ -copaeno	28,6	1375	16,08	-
nonanal	14,7	1075	-	2,67
(2 <i>E</i> )-decanal	21,9	1261	-	2,03
dec-9-en-1-ol	22,7	1263	-	1,45
ácido nonanoico	23,6	1284	-	0,75
(2 <i>E</i> , 4 <i>E</i> )-decadienal	25,7	1338	-	1,38
undecenal	27,7	1380	-	2,94
$\alpha$ -cedendro	28,3	1381	0,98	-
dodecanal	27,8	1388	-	7,98
$\beta$ -elemeno	29,4	1390	0,84	-
$\alpha$ -zingibereno	30,3	1410	6,10	-
$\gamma$ -elemeno	31,0	1435	0,91	-
$\alpha$ -bergamoteno	31,7	1436	6,01	-
$\gamma$ -gurjuneno	32,1	1475	0,77	-
$\alpha$ -amorfenol	33,7	1478	1,00	-
$\alpha$ -curcumeno	34,3	1487	6,40	-
$\beta$ -selineno	34,3	1491	1,01	-
biciclogermacreno	35,1	1500	1,03	-
$\beta$ -bisaboleno	35,6	1514	10,01	-
$\delta$ -cadineno	35,4	1521	0,31	-
$\gamma$ -muroleno	35,8	1523	1,91	-
germacreno B	36,2	1560	0,91	-
óxido de cariofileno	39,9	1584	19,42	-
óxido de humuleno	40,7	1609	6,74	-
aristolona	47,9	1747	1,68	-
ácido docosaexaenoico	50,8	1949	-	24,17
ácido hexadecanoico	51,8	1955	-	1,29
ácido (9 <i>Z</i> )-9-octadecenoico	52,5	1990	-	24,95
ácido esteárico	52,7	1995	-	13,57
Monoterpenos	-	-	9,63	-
Sesquiterpenos	-	-	82,11	-
Aldeídos	-	-	-	23,26
Ácidos carboxílicos	-	-	-	64,73
Outros	-	-	-	2,24
Total identificado	-	-	91,74	90,23

$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_3$ . O espectro de RMN  $^1\text{H}$  exibiu duas absorções em  $\delta$  7,21 (t,  $J=8,2$  Hz, 1H) e 6,36 (d,  $J=8,2$  Hz, 2H), características de anel 1,2,3-tri-substituído, e uma absorção em  $\delta$  9,68 (sl) de hidroxila fenólica quelada por ligação de hidrogênio-carbonila. O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  confirmou a presença de um grupamento carbonila através da linha espectral em  $\delta$

208,1. Através da análise do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  utilizando a técnica DEPT-135 foi possível observar-se que o composto 2 apresenta quatro átomos de carbonos não-hidrogenados, três metínicos, um metílico e quatorze carbonos metilênicos. O espectro bidimensional de correlação heteronuclear  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  (HMQC) confirmou o padrão de substituição do anel aromático através das correlações em  $\delta_{\text{C-H}}$  135,7 - 7,21 (t,  $J=8,2$  Hz, 1H) e 108,1 - 6,36 (d,  $J=8,2$  Hz, 2H). Com a observação nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  em  $\delta_{\text{H}}$  3,11 (t,  $J=13,3$  e 7,0 Hz, 3H) e em  $\delta_{\text{C}}$  14,2, respectivamente, de um grupamento metila, confirmado através do espectro bidimensional HMQC, e um pico no espectro de massa em  $m/z$  152 u.m.a., resultante de um rearranjo de McLafferty, foi possível propor que o composto 2 tem uma estrutura semelhante a do 1-hexadecanoil-2,6-dihidroxibenzeno (Kato *et al.* 1985). Os dados completos de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  do composto 2 estão relacionados na Tabela 2.

Do extrato etanólico dos frutos de *V. guianensis* foram isolados dois sólidos amarelos os quais foram identificadas como sendo duas antraquinonas: crisofanol 3 e fisciona 4. As estruturas das antraquinonas 3 e 4 foram elucidadas através da análise dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e comparação com dados na literatura, (Meselhy 2003; Barbosa *et al.* 2004). O espectro de RMN  $^1\text{H}$  revelou para cada antraquinona dois sinais simples [ $\delta_{\text{H}}$  12,02 e 12,12 (3); 12,11 e 12,32 (4)] referentes aos grupamentos hidroxilas queladas por ligação hidrogênio-carbonila e em  $\delta_{\text{H}}$  2,43 (s) (3) e 2,46 (s) (4), um sinal integrado para três hidrogênios referente aos grupamentos metila. O espectro de RMN  $^1\text{H}$  de 3 apresentou sinais em  $\delta_{\text{H}}$  7,79 (dd,  $J=1,7$ ; 7,93Hz; 1H) e 7,56 (dd,  $J=1,5$ ; 7,93 Hz; 1H), característico de hidrogênios com acoplamento *orto* e *meta*. Em  $\delta_{\text{H}}$  7,23 (d,  $J=1,4$  Hz; 1H) e 7,37 (d,  $J=1,4$  Hz; 1H) de dois hidrogênios acoplado em posições *meta* e um

**Tabela 2** - Dados de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz) e  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) para os compostos 2-4 ( $\text{CDCl}_3$ ) como solvente. Deslocamento químico ( $\delta$ , ppm), multiplicidade e constante de acoplamento ( $J$ , Hz, entre parêntese).

C	2		3		4	
	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$
1	110,0	-	162,7	-	161,3	-
2/6	161,2	-	124,4	7,23, d, (1,4)	124,0	7,21, d, (1,4)
3/5	108,1	6,36, d, (8,2)	149,3	-	149,1	-
4	135,7	7,21, t, (8,2)	121,4	7,37, d, (1,4)	120,4	7,53, d, (1,4)
5	-	-	119,9	7,79, dd, (1,70; 7,93)	109,8	7,20, d, (2,0)
6	-	-	136,9	7,70, m	166,1	-
7	208,1	-	124,5	7,56, dd, (1,5; 7,93)	107,6	6,89, d, (2,0)
8	44,8	3,13, t, (14,8; 7,5)	162,4	-	164,4	-
9	31,9	1,70, m	192,5	-	191,6	-
10	29,3	-	181,9	-	181,2	-
11	29,3	-	133,6	-	133,3	-
12	29,3	-	115,9	-	115,8	-
13	29,3	-	113,7	-	113,9	-
14	29,3	-	133,3	-	132,8	-
15	29,3	-	21,6	2,43, s	21,6	2,46, s
16	29,3	-	-	-	-	-
17	29,3	-	-	-	-	-
18	29,3	-	-	-	-	-
19	29,3	-	-	-	-	-
20	24,4	-	-	-	-	-
21	22,7	-	-	-	-	-
22	14,2	3,11, t, (13,3; 7,0)	-	-	-	-
HO-2/6	-	9,68, sl	-	-	-	-
HO-8	-	-	-	12,02, sl	-	12,11, sl
HO-1	-	-	-	12,12, sl	-	12,32, sl
OCH <sub>3</sub>	-	-	-	-	56,3	3,92, s

multipeto em  $\delta_H$  7,70 (1H). O espectro de RMN  $^1H$  de 4 mostrou quatro sinais em  $\delta_H$  7,21 (d,  $J=1,4$  Hz; 1H), 7,53 (d,  $J=1,4$  Hz; 1H), 7,20 (d,  $J=2,0$  Hz; 1H) e 6,89 (d,  $J=2,0$  Hz; 1H), característicos de hidrogênios acoplado em posições *meta*. A antraquinona 4 apresentou também um sinal referente aos 3H de uma metoxila em  $\delta_H$  3,92 (s). Essas informações juntamente com a análise dos espectros de RMN  $^{13}C$  e comparação com valores da literatura permitiram determinar as estruturas de 3 e 4 como sendo, 1,8-diidroxí-3-metil-antraquinona (crisofanol 3, 34,1 mg, p.f. 194 °C, lit. Meselhy 2003; Barbosa *et al.* 2004, 198 °C) e 1,8-diidroxí-3-metil-6-metoxiantraquinona (fisciona 4, 29,3 mg, p.f. 206 °C, lit. Meselhy 2003; Barbosa *et al.* 2004, 210 °C). Os dados completos de RMN  $^1H$  e  $^{13}C$  dos compostos 3 e 4 estão relacionados na Tabela 2. Esta é a primeira vez que está sendo divulgada a composição química dos óleos essenciais do cipó de *P. scabrum* e dos frutos de *V. guianensis*. O alquilresorcinol 2 já foi isolado dos frutos de *Virola elongata* (Kato *et al.* 1985), porém está é a primeira vez que foi isolado de *P. scabrum*. É também, a primeira vez que estão sendo divulgados os dados de RMN  $^{13}C$  desta substância. Não existem registros na literatura atribuindo atividade biológica para o 1-hexadecanoil-2,6-dihidroxibenzeno 2.

No decorrer dos anos, é crescente o interesse farmacológico pelos alquilresorcínios devido as várias atividades biológicas apresentadas por estas substâncias (Kozubek e Tyman 1999). Esta classe de compostos é muito comum em plantas da família Anacardiaceae com atividades antimicrobiana, antiviral, antifúngica, anticâncer, cardiovascular, anti-inflamatória, antioxidante, nematocida, e outras têm sido atribuídas a vários alquilresorcinol isolados de espécies desta família (Jin e Zjawiony 2006; Kozubek e Tyman 1999; 2005).

Formiga *et al.* (1975), relatam o isolamento do crisofanol 3 no extrato benzênico do tronco de *V. heteroptera* e especulam a ocorrência desta antraquinona no extrato benzênico do tronco de *V. guianensis* e *V. macrocarpa*. Com isto, conclui-se que esta é primeira vez que estas duas antraquinonas, crisofanol 3 e fisciona 4 foram isoladas e identificadas nos frutos de *V. guianensis*. Registros na literatura relatam atividades antifúngica, anticancerígenas e bactericida para o crisofanol 3 e fisciona 4 (Zhou *et al.* 2006; Coopoosamy e Magwa 2006; García-Rosa *et al.* 2006; MinKyun *et al.* 2008).

De acordo com o presente estudo químico do cipó de *P. scabrum*, foi possível isolar e identificar o composto alquilresorcinol 1-hexadecanoil-2,6-dihidroxibenzeno, estudos biológicos com este composto fazem-se necessários para conhecer a cito toxicidade bem como as suas possíveis aplicações farmacológicas. As informações populares sobre a *V. guianensis* relata seu uso no tratamento de micoses superficiais, como por exemplo, impingem, o que pode ser explicado pela presença das antraquinonas isoladas crisofanol 3 e fisciona 4, possuídas de atividades antifúngica (Kozubek e Tyman 1999; 2005).

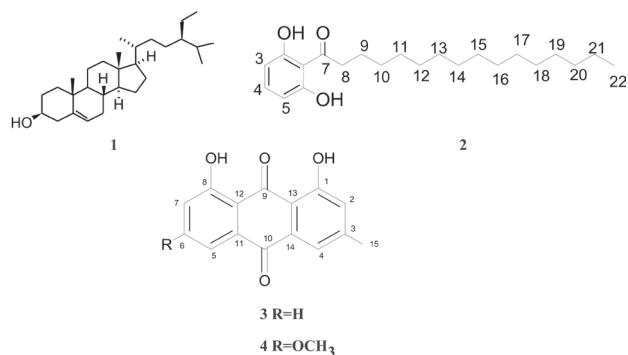


Figura 1 - Estruturas químicas das substâncias isoladas de *P. scabrum* 1 e 2 e *V. guianensis* 3 e 4.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pelas bolsas e auxílios financeiros concedidos, ao Centro Nordestino de Aplicação e Uso de Ressonância Magnética Nuclear (CENAUREMN) - Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica, Programa de Mestrado e Doutorado em Biologia Experimental da Fundação Universidade Federal de Rondônia, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Centro de Ciências, UFC pelos espectros 1D e 2D de Ressonância Magnética Nuclear (RMN  $^1H$  e RMN  $^{13}C$ ) e ao Dr. José Ferreira Ramos do herbário do Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia (INPA).

## BIBLIOGRAFIA CITADA

- Adams, R.P. 1995. *Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry*. Allured Publ Corp., Carol Stream, IL. 469 pp.
- Alencar, J.W.; Craveiro, A.A.; Matos, F.J.A.; Machado, M.I.L. 1990. Kovats Indices Simulation in Essential Oil Analysis. *Química Nova*, 13: 282-284.
- Barbosa, F.G.; Oliveira, M.C. F.; Braz-Filho, R.; Silveira, E.R. 2004. Anthraquinones and naphthopyrones from *Senna rugos*. *Biochemical Systematics and Ecology*, 32: 363-365.
- Bezerra, M.Z.B.; Andrade-Neto, M.; Freitas, R.M.; Feitosa C.M. 2002. The root oil of *Philodendron imbe* Schott (Araceae). *Journal Essential Oil Research*, 14: 56-57.
- Carvalho, P.O.; Campos, P.R.B.; Noffs, M.A.; Oliveira, J.G.; Shimizu, M.T.; Da Silva, D.M. 2003. Application of microbial lipases to concentrate polyunsaturated fatty acids. *Química Nova*, 26: 75-80. (in Portuguese, with abstract in English)
- Chen, Y.; Houghton, L.A.; Brenna, J.T.; Noy, N. 1996. Docosahexaenoic Acid Modulates the Interactions of the Interphotoreceptor Retinoid-binding Protein with 11-*cis*-Retinal. *The Journal of Biological Chemistry*, 271: 20507-20515.
- Coopoosamy, R.M.; Magwa, M.L. 2006. Antibacterial activity of chrysophanol isolated from *Aloe excelsa* (Berger). *African Journal of Biotechnology*, 5: 1508-1510.

- Formiga, M.D.; Gottlieb, O.R.; Mendes, P.H.; Koketsu, M.; Almeida, M. E.; Pereira, M. O. S.; Magalhães, M.T. 1975. Constituents of Brazilian Leguminosae. *Phytochemistry*, 14: 828-830.
- García-Rosa, K.; Villarreal-Alvarez, N.; Lübben, P.; Peña-Rodríguez, L.M. 2006. Chrysophanol, an Antimicrobial Anthraquinone from the Root Extract of *Colubrina greggii*. *Journal Mexican Chemistry Society*, 50: 76-78.
- Grayum, M.H. 1990. Evolution and Phylogeny of the Araceae. *Annals of the Missouri Botanical Garden*, 77: 628-697.
- Harborne, J.B.; Boulter, P.; Turner, L. 1971. Chemotaxonomy of the Leguminosae. London, Academic Press.
- Kato, M.J.; Lopes, L.M. X.; Paulino, F.H.F.; Yoshida, M.; Gottlieb, O.R. 1985. Acylresorcinol from *Virola sebifera* and *Virola elongata*. *Phytochemistry*, 24: 533-535.
- Jin, W.; Zjawiony, J.K. 2006. 5-Alkylresorcinols from *Merulius incarnatus*. *Journal Natural Product*, 69: 704-706.
- Knight, T.E.; Boll, P.; Epstein, W.L.; Prasad, A.K. 1996. Resorcinols and Catechols: A Clinical Study of Cross-sensitivity. *American Journal of Contact Dermatitis*, 7: 138-145.
- Kozubek, A.; Tyman, J.H.P. 1999. Resorcinolic lipids, the natural nonisoprenoid phenolic amphiphiles and their biological activity. *Chemical Reviews*, 99: 1-25.
- Kozubek, A.; Tyman, J.H.P. 2005. Bioactive phenolic lipids. *Studies in Natural Products Chemistry*, 30: 111-190.
- Loureiro, A.A.; Freitas, J.A.; Ramos, K.B.L.; Freitas, C.A.A. 2000. *Lumber Essences of the Amazon*. Vol. 4: Ministério da Ciência e Tecnologia/Instituto Nacional de Pesquisas da Amazonia-CPPE, Manaus. 103 pp. (in Portuguese)
- Macari, P.A.T.; Emerenciano, V.P.; Ferreira, Z.M.G.S. 1990. Identification of triterpenes from *Miconia albicans* through analysis by microcomputer. *Química Nova*, 13: 260-262. (in Portuguese, with abstract in English).
- Meselhy, M.R. 2003. Constituents from Moghat, the Roots of *Glossostemon bruguieri* (Desf.). *Molecules*, 8: 614-621.
- MinKyun, N.; Jin, W.Y.; Min, B.S.; Ahn, J.S.; Bae, K. 2008. Protein Tyrosine Phosphatase 1B inhibitory Activity of Anthraquinones and Stilbenes. *Natural Product Sciences*, 14: 143-146.
- Parolin, P.; Ferreira, L.V. 1998. Are there differences in specific wood gravities between trees in várzea and igapó (Central Amazonia). *Ecotropica*, 4: 25-32.
- Ponchet, M.; Martin-Tanguy, J.; Marais, A.; Martin, C. 1980. Hydroxycinnamoyl acid amides and aromatic amines in the inflorescences of some Araceae species. *Phytochemistry*, 21: 2865-2869.
- Sangiovanni, J. P.; Chew, E.Y. 2005. The role of omega-3 long-chain polyunsaturated fatty acids in health and disease of the retina. *Retinal and Eye Research*, 24: 87-138.
- Schöngart, J.; Piedade, M.T.F.; Ludwigshausen, S.; Horna, V.; Worbes, M. 2002. Phenology and stem-growth periodicity of tree species in Amazonian floodplain forests. *Journal of Tropical Ecology*, 18: 581-597.
- Schongart, J.; Junk, W.J.J. 2007. Forecasting the flood-pulse in Central Amazonia by ENSO-indices. *Journal Hydrology*, 335: 124-132.
- Schwantes, H.O.; Weberling, F. 1981. *Plant taxonomy*. São Paulo, Ed. Pedagógica e Universitária Ltda. 72 pp. (in Portuguese)
- Muelas-Serrano, S.; Nogal, J.J.; Martínez-Díaz, R.A.; Escario, J.A.; Martínez-Fernández, A.R.; Gómez-Barrio, A. 2000. In vitro screening of American plant extracts on *Trypanosoma cruzi* and *Trichomonas vaginalis*. *Journal of Ethnopharmacology*, 71: 101-107.
- Viana F.; Andrade-Neto, M.; Pouliquen, Y.B.; Lucie, V.G. 2002. Chemical Composition of the Essential Oil from Roots of *Philodendron acutatum* Schott. *Journal Essential Oil Research*, 14:172-174.
- Yoshikaqa, K.; Kishi, K.; Arihara, S. 1992. Limonoids and protolimonoids from the fruits of *Phyllodendron amurense*. *Phytochemistry*, 31: 1335-1338.
- Zhou, X.; Song, B.; Jin, L.; Hu, D.; Diao, C.; Xu, G.; Zou, Z.; Yang, S. 2006. Isolation and inhibitory activity against ERK Phosphorylation of hydroxyanthraquinones from rhubarb. *Bioorganic e Medicinal Chemistry Letters*, 16: 563-568.

Recebido em 17/05/2010

Aceito em 18/09/2010

