

Liduína Maria Alves Macambira (*)
Carlos Humberto Souza Andrade (*)
Afrânio Aragão Craveiro (*)
Francisco José de Abreu Matos (*)
Raimundo Braz Filho (**)

RESUMO

Um novo naftoquinóide identificado como 6-oxo-3,4,4a,5-tetrahidro-3-hidroxi-2,2-dimetilnafto-1,2-pirano(6) foi isolado dos extratos metanólicos do caule e das folhas de *Lippia sidoides* Cham.. Ao lado da nova quinona (6) foram isoladas e identificadas outras substâncias conhecidas, tais como: ácido vanílico, carvacrol, 6,7-dimetoxi-4',5-dihidroxi-flavona, lapachenol e isocatalponol. Foram ainda identificados os seguintes ácidos graxos: palmítico, esteárico, araquídico, behênico e lignocérico.

INTRODUÇÃO

Lippia sidoides Cham. é um arbusto que ocorre com freqüência no Rio Grande do Norte, principalmente no Município de Mossoró. O estudo químico de seu óleo essencial mostrou presença de timol e carvacrol em alta concentração (50% do óleo cujo rendimento é de 4,0%). Algumas observações de campo permitiram supor que o extrato aquoso da planta seja dotado de acentuado efeito antisséptico, anti-inflamatório e cicatrizante. O óleo essencial da planta submetido a ensaio contra fungos e bactérias demonstrou atividade antimicrobiana (bactericida, bacterioestática, fungicida e fungistática) (Aguai et al., 1984). Efeitos farmacológicos do pseudohidrolato foram minuciosamente examinados e mostraram os seguintes resultados: a) modificação da atividade motora em camundongos; b) hipotensão arterial; c) bloqueio completo de espasmos induzidos pela Ac Ch. e BaCl₂; d) potenciação dos efeitos contracteis da estimulação nervosa em diafragma de rato; e) diminuição de freqüência com aumento do inotropismo cardíaco (Matos, 1980).

PARTE EXPERIMENTAL

Material e Métodos - Os extratos metanólicos do caule e das folhas foram fracio-

(*) Laboratório de Produtos Naturais Associado ao CNPq DQOI-UFC - Fortaleza, CE

(**) Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

nados por cromatografia em coluna filtrante. Como eluentes foram usados: clorofórmio, acetona e metanol. O eluato clorofórmico foi recromatografado em coluna e forneceu lapachenol, isocataponol e um óleo fixo. Do eluato acetônico foram isolados ácido vanílico e a substância inédita (6). Do extrato metanólico das folhas foram isolados carvacrol e a 6,7-dimetoxi-4',5-dihidroxi-flavona.

RESULTADOS

Do fracionamento dos extratos metanólicos do caule e das folhas em coluna cromatográfica de gel sílica foram isolados ácido vanílico (1) carvacrol (2) uma flavona (3), lapachenol (4), (Burnett & Thomson, 1967), isocataponol (5) (Inoue et al., 1980) e uma substância de estrutura inédita (6). Por cromatografia gás-líquido foram identificados os ésteres metílicos dos ácidos palmítico, esteárico, araquídico, behênico e lignocérico.

DISCUSSÃO

O espectro de IV de 6 mostrou absorção de OH livre (3530 cm^{-1}), carbonila α,β -insaturada (1670 cm^{-1}), esqueleto aromático (1580 cm^{-1}) quatro hidrogênios adjacentes em anel aromático (775 cm^{-1}) e C-O-C de éteres alicíclicos (1280 cm^{-1}) (Silverstein et al., 1974). Absorção a 256 nm no espectro de UV confirmou presença de um grupo carbonila ligado a anel aromático (Peixoto et al., 1978). A presença de C=O é também demonstrada pela existência de uma absorção a 196,7 δ no espectro de RMN¹³C. (Wehrli & Nishida, 1979). O espectro de massa de 6 mostrou pico molecular a 246 daltons, compatível com a fórmula molecular C₁₅H₁₈O₃.

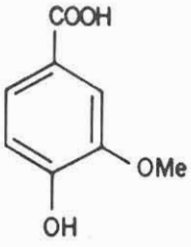
A análise do espectro de RMN¹H de 6 em CDCl₃ a 60Mhz mostra: a) multipeto entre 7,3-8,0 δ , correspondente a quatro prótons aromáticos; b) dupeto a 4,5 δ , J=9,0Hz, atribuídos ao próton axial do C-1a; c) quarteto centrado em 3,6 δ , J=5,0Hz e J=12,0Hz, correspondente a absorção do próton carbonílico d) banda larga a 2,5 δ , correspondente a um próton metílico axial; e) multipeto entre 1,9 e 2,2 δ , correspondente a quatro prótons alifáticos; f) dois sinais em 1,3 e 1,4 δ correspondentes a absorção dos prótons metílicos geminados.

O espectro de RMN¹³C totalmente desacoplado mostrou a presença de quinze linhas espectrais, compatível com a fórmula molecular. As correlações dos dados de ¹³C com a estrutura são mostrados em 6. A localização da OH alifática em C-3 em vez de C-4 foi feita com base nas diferenças de absorção dos C metílicos geminados 28,1 e 16,2 δ . O efeito γ da OH é responsável pela diferença (Ferreira et al., 1983).

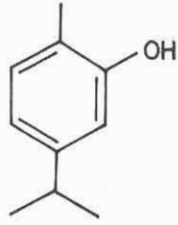
Acetilação de 6 resultou em produto monoacetilado, comprovando a presença de OH alifático na substância.

Esses dados em conjunto permitiram propor para a substância inédita a estrutura

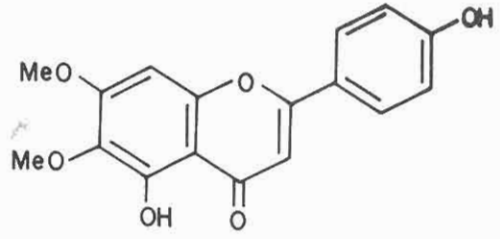
6.



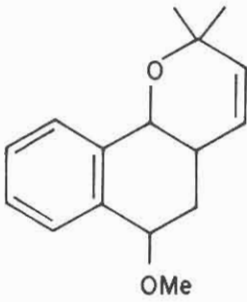
(1)



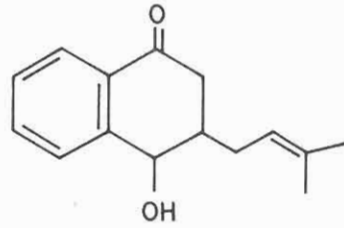
(2)



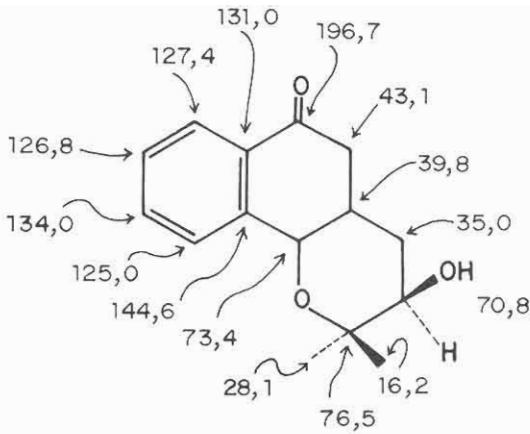
(3)



(4)



(5)



(6)

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos Profs. Afrânio Gomes Fernandes e Prisco Bezerra do Herbário da Universidade Federal do Ceará, pela coleta e classificação botânica da planta.

SUMMARY

A new naphthoquinoid identified as 6-oxo-3,4,4a,5-tetrahydroxy-2,2-dimethylnaphtho-1,2-pirane(6) has been isolated from an antibacterial, methanolic extract of leaves and branches of *Lippia sidoides* Cham. Beside to the new quinone, five other known substances were isolated, and namely: vanilic acid, carvacrol, 6,7-dimethoxy-5,4'-dihydroxyflavone, lapachenol and isocalponol. The following fatty acids were also identified: palmitic, stearic, behenic, arachidic and lignoceric.

Referências bibliográficas

- Aguiar, M.L.B.A.; Matos, F.J.A; Moura, V.R.A. - 1984. Atividade antibiótica de plantas da flora nordestina (2). *Ciência e Cultura*, 36(7), Suplemento, 547.
- Burnett, A.R. & Thomson, R.H. - 1967. Naturally Occuring Quinones. Part X. The Quinoid Constituent of *Tabebuia avellaneda* (Bignoniaceae). *J.Chem.Soc.* (C) 2100-2104.
- Ferreira, C.A.C.; Pinto, A.V.; Silva, A.J.R. - 1983. Deslocamento químico ^{13}C em sistemas Iminonaftoquinônicos. *Ciência e Cultura*, 35(7) Suplemento, 453.
- Inoue, K.; Inouye, H.; Taga, T.; Fujita, R.; Osaki, K.; Kuriyama, K. - 1980. Quinones e Related Compounds in Higher Plants, IX. Absolute Structures of Catalponol and Its Congeners. *Chem.Pharm. Bull.*, 28(4), 1224-1229.
- Matos, F.F. - 1980. Efeitos farmacológicos de *Lippia sidoides* Cham. Dissertação de Mestrado, UFC, Fortaleza.
- Peixoto, E.M.; Pinchin, R.; Pinto, A.C. - 1978. Constituintes químicos de *Vellozia piresiana*. *Ciência e Cultura*, Suplemento do V Simpósio de Plantas Medicinais do Brasil, 125-126.
- Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C. - 1974. Spectrometry identification of Organic Compounds, 3 ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 73-117.
- Wehrli, F.W. & Nishida, T. - 1979. The Use of Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Natural Products Chemistry. *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*, 36, 125.