ção ocorre no anel piridínico, consideradas as condições de cada reação.

4. CONCLUSÃO

Novos derivados de pirido| 2', 3':3,4| pirazolo| 1,5-a| pirimidina, a partir de piridina, via intermediário pirazolo| 3,4-b| piridina, foram preparados com reagentes 1,3-dicarbonílicos e etoximetilênicos (acriloderivados), em reações eficientes.

As reações de 3-amino-4,6-dimetilpirazolo| 3,4-b| piridina (4), com 1,3-dicarbonílicos, forneceram produtos tricíclicos substituídos *5, 6, 7* e *8*. Os derivados do éster acrílico reagiram com o mesmo intermediário de duas maneiras diferentes; fornecendo o derivado tricíclico *10* e os acriloderivados *9* e *11*. O fato pode ter fundamento na acidez dos solventes empregados nas reações, no caso dos acriloderivados, o solvente usado foi o álcool etílico, de baixa acidez, incapaz de levar a reação a produzir *10*, o qual foi obtido em meio acético. Essa diferença de acidez reflete-se na protonação do grupo ciano, que em seguida sobre o ataque do par de elétrons do nitrogênio-2 do pirazol, para produzir o derivado tricíclico.

O ensaio sobre a reatividade de (5) frente a reagentes eletrofílicos, mostrou a aptidão do sistema para a reação de substituição e, deu indícios de seletividade, que necessita de mais experimentação para ser melhor avaliada.

A reação com o dienófilo passa-se como condensação simples, pelo fato de ter condições reacionais incomparáveis com as prescritas para a reação de Diels-Alder, além do que o sistema perderia aromaticidade se fornecesse o produto de cicloadição.

Agradecimentos ao Instituto Militar de Engenharia pelas facilidades técnicas, ao CNPq pelo suporte financeiro e aos Professores Maria Helena da Silva Bentes e Adolfo Henrique Müller, pela revisão do manuscrito.

REFERÊNCIAS

1. Ried. W.; Peuchert, K.P., Ann. Chem., (1965), *682*, 141.
2. Druey, J.; Schmidt, P., Ciba Pharmaceutical Products Inc., U.S.P. 286883 (1959); Chem. Abstr., (1959), *55*, 10262.
3. Schimidt, U.; Giesselmann, G., Chem. Ber., (1060), *93*, 1590.
4. Pejcic, M.; Jakovina, M., Koruncev, D., Acta Pharm. Jugosl., (1977), *27*, 143; Chem. Abstr., (1978), *88*, 183751.
5. Hatt, T.L.P.; Vass, J.D.R., J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1966), 293.
6. Nantka-Namirski, P.; Kaczmarek, L., Pol. J. Pharmacol. Pharm., (1978), 30, 563; Chem. Abstr., (1979), *91*, 20389.

ARTIGO

ESPÉCIES DE *PIPER* DA AMAZÔNIA RICAS EM SAFROL

José Guilherme S. Maia*, Miriam L. da Silva**, Arnaldo I.R. Luz**, Maria das Graças B. Zoghbi** e L. Scott Ramos***

** Departamento de Botânica – Museu Paraense Emilio Goeldi (MCT/CNPq); C. Postal 399; Belém (PA).*

*** Departamento de Produtos Naturais – Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (MCT); C. Postal 478; Manaus (AM).*

**** Department of Chemistry – University of Washington; Seattle, WA 98195, U.S.A.*

(recebido em 19/02/87)

ABSTRACT

The essential oils of *Piper hispidenervium* and *P. callosum* from Amazon, riches em safrole (98 and 64%, respectively), are proposed as substitutes of the oil of *Ocotea pretiosa*, the sassafras tree commercialy explored in the state of Santa Catarina, now in extinction stage.

INTRODUÇÃO

Na Amazônia ocorre mais de uma centena de espécies da família Piperaceae[1]. Entre estas, predominam espécies do gênero *Piper*. No levantamento botânico e químico que estamos efetuando da flora aromática da região amazônica, mais de uma dezena de espécies de *Piper* forneceram óleos essenciais.

As espécies *Piper hispidinervium* C. Dc. e *Piper callosum* R. et Pav., cujos óleos essenciais tinham sido trabalhados previamente[2,3], foram motivos de novos estudos em decorrência do uso de técnica mais atual, a cromatografia de gás com coluna capilar acoplada à espectrometria de massas (CG/EM), que permitiu a identificação dos demais componentes voláteis das misturas, bem como, devido ao fato de que o *Piper hispidinervium* tenha sido submetido a seleção genética visando o aumento do teor de safrol, detectado em suas partes aéreas.

A espécie *Piper hispidinervium*, inicialmente, foi coletada na cidade de Rio Branco, no Estado do Acre, em 1972, onde é conhecida como "pimenta longa". O óleo essencial fornecido para a composição deste trabalho, resultou de coleta efetuada na Reserva Florestal Campina, do INPA, situada na Rodovia Manaus-Caracaraí, km 45, onde foram feitos os estudos de propagação vegetativa do material colhido em Rio Branco.

A espécie *P. callosum* é encontrada de forma cultivada nos lares da população do interior dos Estados do Pará e Amazonas. O chá das folhas é utilizado para debelar males gastro-intestinais, daí a origem do nome vulgar de "elixir paregórico"[4] ou, como é chamado em Manaus, "panquilé".

Nas espécies de *Piper*, são encontrados comumente derivados do fenilpropano. A espécie *P. marginatum*, da região amazônica, contém 3,4-metilenodioxipropiofenona, além de alil- e propenilfenoís conhecidos[5]. O *P. aduncum* da Ilha de Fiji é rico em dilapiol[6]. Em *P. banksii* e *P. novae-hollandiae*[7,8], esta substância tem sido relatada como sendo o componente principal. O *P. aduncum* que ocorre na Amazônia, assim como outras espécies de *Piper*[9] analisadas quanto ao seu óleo essencial, também encerram teores significativos de dilapiol. (*P. auritum*, de ocorrência no Panamá, contém um alto valor de safrol[10].

Neste trabalho relata-se dados da composição química, locais de coleta, formas de propagação vegetativa, percentuais dos óleos essenciais obtidos e perspectivas econômicas para a "pimenta longa" e o "elixir paregórico".

PARTE EXPERIMENTAL

Material da planta: *Piper hispidinervium* é um arbusto que alcança 1,60 a 1,80m de altura e foi coletado em abril de 1979 na Reserva Experimental Campina do INPA, situada no km 60 da Rodovia Manaus-Caracaraí, de espécimens com 3 anos de idade, provenientes de uma seleção de mudas existentes nos viveiros da Reserva Florestal Ducke, também do INPA, localizada no km 27 da Rodovia Manaus-Itacoatiara. O material que deu origem a esta seleção, foi coletado na Cidade de Rio Branco, no Estado do Acre, às proximidades do antigo aeroporto da cidade, na forma de estacas. *Piper callosum* é um arbusto de 1,00 a 1,20m e foi colhido no km 18 da Rodovia Manaus-Itacoatiara, em sítio particular e encontrava-se arborizado para fins medicinais. O material botânico foi obtido do mesmo espécimen que permitiu a publicação do trabalho anterior.

Exemplares de *P. hispidinervium* e *P. callosum* encontram-se registrados e arquivados nos herbários do INPA, em Manaus, sob números 43.457 e 88.603, respectivamente.

As folhas secas dos espécimens foram submetidas a hidro-destilação com vapor, de acordo com técnica tradicional[11]. Os óleos obtidos foram secos na presença de sulfato de sódio anidro e forneceram os seguintes rendimentos: *P. hispidinervium*, 2,7% e *P. callosum*, 1,9%. Os óleos essenciais, antes de serem analisados, foram transferidos para ampôlas escuras, fechadas em atmosfera de N_2 e mantidas em ambiente refrigerado.

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

Análise por CG/EM: Os óleos essenciais foram submetidos a análise em um sistema CG/EM Finnigan 4021, com sistema de dados INCOS. Uma coluna capilar de sílica idêntica àquela usada na análise por CGL, foi instalada no CG a partir de um injetor tipo Grob e ligada diretamente a fonte de íons do EM. Hélio foi usado como gás de arraste. O mode de injeção e o programa de temperatura foram os mesnos 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 u.m.a., a cada segundo, e os dados espectrais resultantes foram inseridos em discos para posterior re-exame.

O sistema CG/EM utilizou um programa interpretativo automático denominado ÓLEO[12]. Este programa é baseado em algorítmos do próprio sistema, contendo espectros de massa e tempos de retenção relativos de substâncias-padrão autênticas.

Picos cujas identidades foram confirmados por comparação de seus espectros de massa e dados de retenção, com aqueles de componentes voláteis autênticos, são indicados na Tabela 1 por CG/EM. Outras identificações foram feitas por comparação de seus espectros de massa com aqueles existentes e cativos da biblioteca do sistema de dados, ou oriundos da literatura. Portanto, neste último caso, as identificações são consideradas tentativas e indicadas na Tabela 1 por EM.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os óleos essenciais obtidos das folhas e talos finos de *P. hispidinervium* e *P. callosum* apresentaram rendimentos bons, quanto a uma possível utilização comercial das duas espécies.

Tabela 1. Componentes voláteis de *Piper hispidinervium* e *Piper callosum*.

Nº	Nome do Composto	TRR*	Identificação*	P. hispidinervium	P. callosum
1	α-Pineno	0,416	CG/EM	0,32	6,88
2	Canfeno	0,442	CG/EM	–	0,22
3	β-Pineno	0,497	CG/EM	–	12,87
4	Mirceno	0,523	CG/EM	–	1,23
5	Δ^3-Careno	0,560	CG/EM	-	0,44
6	ρ-Cimeno	0,589	CG/EM	–	0,52
7	Limoneno	0,596	CG/EM	–	0,41
8	1,8-Cineol	0,601	CG/EM	–	3,95
9	γ-Terpineno	0,658	CG/EM	–	1,83
10	α-Terpinoleno	0,719	CG/EM	–	0,27
11	Linalol	0,743	CG/EM	–	0,67
12	Cânfora	0,831	CG/EM	–	0,18
13	4-Terpineol	0,901	CG/EM	–	0,77
14	Isômero do mentol (m/z 156)	0,922	n	0,72	–
15	α-Terpineol	0,930	CG/EM	–	1,42
16	Safrol	1,135	CG/EM	98,12	64,02
17	α-Copaeno	1,293	CG/EM	–	0,32
18	Metileugenol	1,349	CG/EM	–	2,61
19	β-Cariofileno	1,378	CG/EM	–	0,65
20	α-Humuleno	1,437	CG/EM	–	0,10
21	γ-Muuroleno (tent.)	1,478	EM	–	0,32
22	α-Curcumeno (tent.)	1,488	EM	–	0,75
23	γ-Elemeno	1,514	CG/EM	0,82	0,15
24	δ-Cadineno	1,560	CG/EM	–	0,12
25	Elemicina	1,617	CG/EM	–	0,38
26	Torreiol (tent.)	1,767	EM	–	0,10

* relativo ao padrão interno, pelargonato de metila.
** CG/EM: identidade confirmada por tempo de retenção e espectro de massa.
EM: identidade confirmada por comparação com espectro de massa da literatura.
n: não foi possível comparar com tempo de retenção e espectro da massa.

As concentrações relativas dos componentes voláteis identificados nos óleos essenciais das espécies estudadas, são apresentadas na Tabela 1 e os cromatogramas correspondentes são vistos nas Figuras 1 e 2.

Safrol constitui-se no principal componente volátil dos óleos essenciais das duas espécies de *Piper* estudadas. No óleo de *P. hispidinervium*, há quase que exclusivamente a prsença de safrol, com um teor de 98,12%, cerca de 9% mais alto do que o valor observado para o óleo obtido do primeiro exemplar, quando de sua coleta em Rio Branco[3] (AC). O aumento do teor de safrol, nesta nova amostra de *P. hispidinervium*, é atribuído à seleção e melhoramento da espécie após suas propagação vegetativa e tratos culturais adequados. No *P. callosum*, o valor obtido para o teor de safrol foi menor, 64%. Ou seja, um pouco abaixo daquele verificado previamente que foi de 69%[2]. Esta redução se deve, provavelmente, a idade da planta, uma vez que esta não foi submetida a tratamentos agronômicos que permitisse o melhoramento da espécie. No entanto, é possível prever que o teor de safrol em *P. callosum* possa ser incrementado após seleção e melhoramento da espécie.

O valor industrial do safrol decorre da presença do grupo piperonila em sua molécula, a partir do qual, com pequenas transformações químicas, obtém-se compostos orgânicos com vasto emprego comercial, como é o caso do piperonal e do ácido piperonílico, utilizados na indústria farmacêutica e no comércio de perfumes e cosméticos. É importante ressaltar sua futura utilização como precursor de novos produtos oriundos da indústria de química fina que se está estabelecendo no País.

O safrol usado no Brasil como matéria-prima para a indústria química é obtido do lenho do sassafrás do Vale do Itajaí, no Estado de Santa Catarina, cujo nome científico é *Ocotea pretiosa* (Ness) Mez, pertencente à família das Lauráceas. No entanto, devido a exploração extrativista descontrolada desta espécie e a demanda de mais de 20 anos para tornar-se adulta e ser abatida, faz com que o óleo de sassafrás já esteja escasseando. Iniciativas Governamentais e particulares estão sendo acionadas no sentido de se promover intenso replantio do sassafrás, com a finalidade de evitar a extinção da espécie.

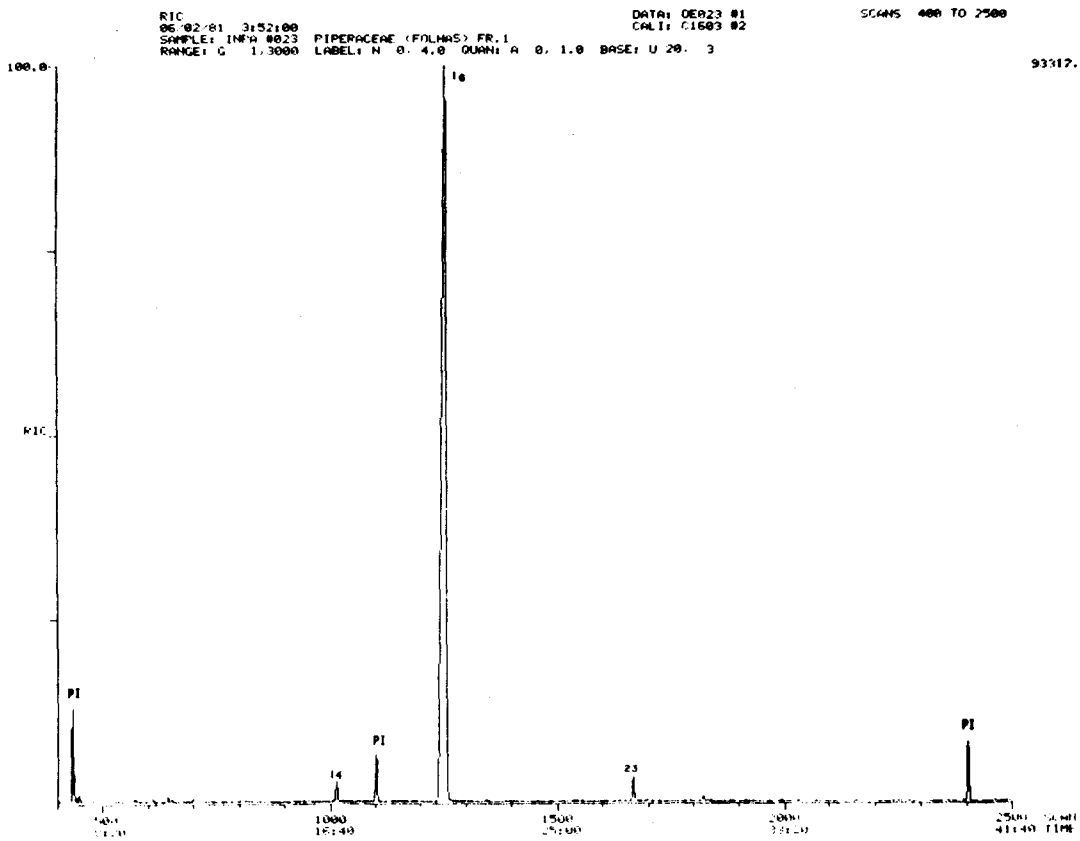

Figura 1. Cromatograma do óleo essencial de *Piper hispidinervium*.

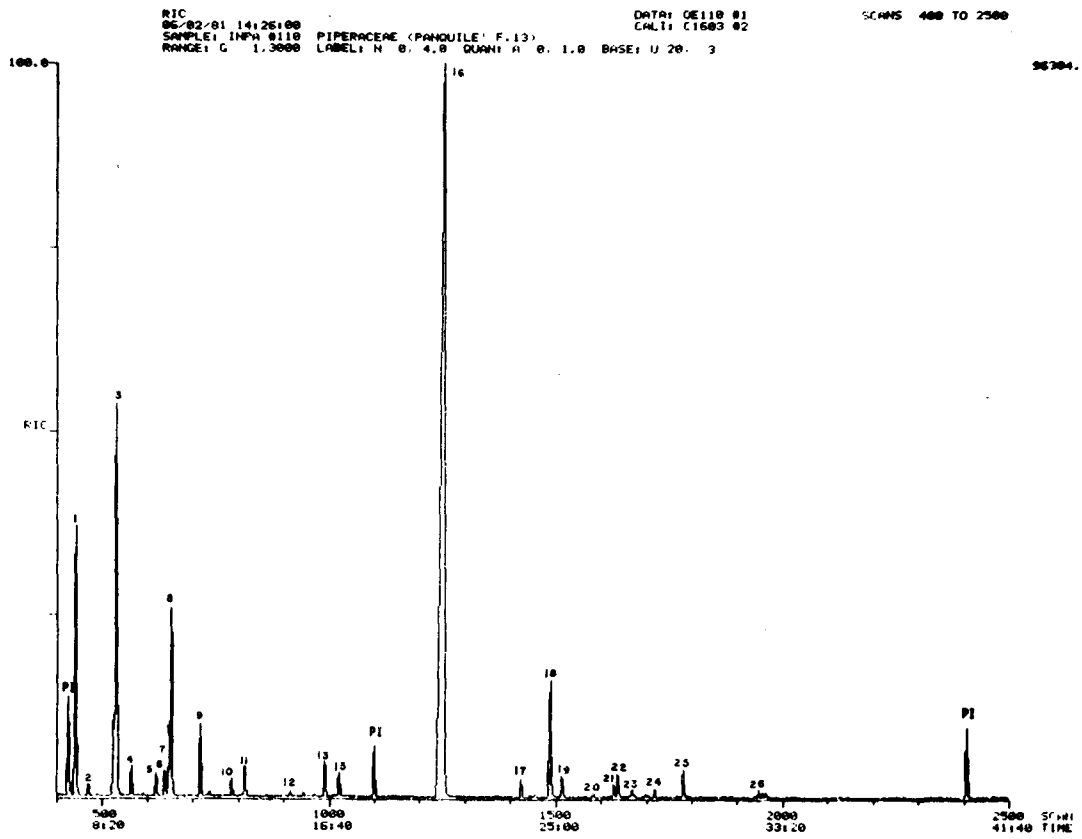

Figura 2. Cromatograma do óleo essencial de *Piper callosum*.

As espécies *P. hispidinervium* e *P. callosum* possuem elevado teor de safrol em suas partes aéreas e são pequenos arbustos de ciclo vegetativo rápido. Em 1 a 2 anos atingem a forma adulta e sua propagação vegetativa pode ser efetuada tanto por sementes, quanto por estacas, em solo típico de vegetação secundária, sem necessidade de correções ou tratos culturais dispendiosos. Como os óleos essenciais são obtidos das folhas e talos finos, a colheita constitui-se em poda, portanto, sem destruição das espécies, como ocorre com o sassafrás de Santa Catarina, onde a fonte do óleo essencial é o lenho da madeira.

As espécies *P. hispidinervium* e *P. callosum* são propostas neste trabalho para serem exploradas racionalmente, no sentido de suplementar a produção do óleo de sassafrás ou, no caso de se concretizar sua extinção, serem sua futura sucedânea.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Banco da Amazônia S.A. e ao CNPq pelo apoio financeiro concedido e ao Carlos Cleomir de Souza Pinheiro pela assistência técnica fornecida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Yuncker, T.C.; "New Species of Piperaceae from Brazil", Secretaria de Agricultura do Estado de São Paulo, Instituto de Botânica, Boletim nº 3, São Paulo (1966).

[2] Alencar, R. de, 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.; Assumpção, R.M.V.; Acta Amazonica (1971) *1*, 41.

[3] Gottlieb, O.R.; Koketsu, M.; Magalhães, M.T.; Maia, J. G.S.; Mendes, P.H.; Rocha, A.I. da; Silva, M.L. da; Acta Amazonica (1981) *11*, 143.

[4] Berg, M.E. van den; "Plantas Medicinais da Amazônia", Museu Paraense Emilio Goeldi, Belém (1982).

[5] Ramos, L.S.; Silva, M.L. da; Luz, A.I.R.; Zoghbi, M.G. B.; Maia, J.G.S.; J. Nat. Prod. (1986) *49*, 712.

[6] Smith, R.M.; Kassim, H.; New Zealand J. Sci. (1979) *22*, 127.

[7] Loder, J.W.; Moorhouse, A.; Russel, G.B.; Aust. J. Chem. (1969) *22*, 1531.

[8] Loder, J.W.; Nearn, R.H.; Phytochemistry (1972) *11*, 2645.

[9] Maia, J.G.S.; Silva, M.L. da; Luz, A.I.R.; Zoghbi, M.G. B.; Ramos, L.S.; "Espécies de *Piper* da Amazônia ricas em dilapiol", I Congresso Latino-Americano de Cromatografia, III-10, Rio de Janeiro (1986).

[10] Gupta, M.P.; Arias, T.D.; Williams, N.H.; Bos, R.; Tattje, D.H.E.; J. Nat. Prod. (1985) *48*, 330.

[11] Guenther, E.; "The Essential Oils", D. van Nostrand, New York (1952).

[12] Ramos, L.S.; Maia, J.G.S.; Silva, M.L. da; Luz, A.I.R.; Zoghbi, M.G.B.; J. Fragrance and Flavour (1978) *2*, 000. No prelo.

HISTÓRIAS DA QUÍMICA

NOTA SOBRE AS ORIGENS DA TEORIA ATÔMICA DE DALTON

Ricardo Ferreira

Departamento de Química Fundamental – Universidade Federal de Pernambuco; 50000 Recife, (PE)

(recebido em 01/03/87)

No bicentenário do nascimento de Dalton (1966) Frank Greenaway[1] podia escrever que "there is no comprehensive study of the history of the chemical balance", e é possível que isto continue válido hoje. Contudo, os que trabalham no ambiente cultural brasileiro podem se beneficiar de um excelente estudo que resume admiravelmente o que se conhece a respeito da balança nas origens da Química. Refiro-me ao trabalho de Rheinboldt, "Balança e Pesagens na Época Preclássica da Química"[2], que deveria ser reeditado para proveito das novas gerações de químicos brasileiros, trinta anos afastados do carisma rheinboldtiano[3].

Relendo esse notável opúsculo ficamos impressionados com a variedade de informações quantitativas sobre a composição química das substâncias que vai sendo obtida no decorrer dos séculos XVI e XVII. Durante os cem anos seguintes essas informações se multiplicam, mas, quando nos primeiros anos do século XIX aparece uma teoria atômica da constituição química da matéria, esta é elaborada por alguém sob estímulos diferentes dos da análise química! Um paradoxo, no mínimo uma perplexidade, tanto assim que durante longos anos se pensou que outra fosse a origem da teoria de Dalton, até que Roscoe e Harden mostra-