

CONSTITUINTES QUÍMICOS DE *Philodendron imbe* Schott

Chistiane Mendes Feitosa* e Maria Zeneide Barbosa Bezerra

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, CP 12200, 60021-970 Fortaleza – CE, Brasil
Antônia Maria das Graças Lopes Citó, Joaquim Soares da Costa Júnior, José Arimatéia Dantas Lopes e José Machado Moita Neto

Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí, 64049-550 Teresina – PI, Brasil

Recebido em 26/9/05; aceito em 7/4/06; publicado na web em 11/8/06

CHEMICAL CONSTITUENTS OF *Philodendron imbe* Schott. The chemical composition of the ethanolic extract of the leaves and roots from *Philodendron imbe* Schott was investigated. The main constituents isolated the leaves were β -sitosterol one polyprenoid hexaprenol, and 6 β -hydroxy-stigmast-4-en-3-one, a steroid, not yet reported in the *Philodendron* gender. A mixture of constituents, namely, ethyl myristoleate, α -bisabolol, ethyl isopalmitate, 3-octadecenyl-phenol and the major component ethyl palmitate, were isolated from the roots. Structure elucidation of these secondary metabolites was accomplished by spectrometric analysis, including 1D and 2D NMR experiments such as ^1H , ^1H and ^1H , ^{13}C -COSY.

Keywords: *Philodendron imbe* Schott; Araceae; steroid.

INTRODUÇÃO

A família Araceae compreende cerca de 100 gêneros e aproximadamente 1.800 espécies. Dentre os gêneros com maior número de espécies destacam-se *Anthurium* e *Philodendron*, com muitos representantes nativos do Brasil e outros cultivados¹.

Philodendron imbe Schott (Araceae) é conhecida popularmente como “folha de fonte”, “tajaz de cobra” e “curúba”. Suas folhas têm uso na medicina popular como purgativas drásticas, diuréticas, anti-hidrópicas e adstringentes, úteis na erisipela, no reumatismo, nas otites e na epidermite, mas seu uso exige cuidados², devido à presença de resorcinóis, que são os compostos majoritários em várias espécies do gênero, sendo responsáveis por vários tipos de alergias^{3,4}.

Nas espécies do gênero *Philodendron* encontram-se registrados constituintes como alguns limonóides com atividade bactericida, encontrados na espécie *Philodendron amurense*^{4,6}. Há relatos na literatura de atividades antiprotozoárias contra *Trypanosoma cruzi* e *Trichomonas vaginalis*, de extratos de várias espécies, dentre as quais destaca-se *Philodendron bipinnatifidum* Schott⁷.

Essas diversidades de atividades farmacológicas apresentadas por extratos e substâncias isoladas de espécies do gênero *Philodendron*⁴⁻⁷ despertaram nosso interesse para o estudo da espécie *Philodendron imbe* Schott.

Este trabalho teve como objetivo descrever os resultados obtidos do estudo fitoquímico das folhas e raízes da espécie *Philodendron imbe* Schott (Araceae)⁸. Identificaram-se no extrato etanólico das folhas da espécie, o poliprenóide hexaprenol (**1**) e os esteróides β -sitosterol e 6 β -hidroxi-estigmast-4-en-3-ona (**2**). Do extrato etanólico das raízes foi identificada uma mistura de cinco constituintes: miristoleato de etila, α -bisabolol (**3**), isopalmitato de etila, 3-octadecenil-fenol (**4**) e o componente majoritário palmitato de etila (**5**).

PARTE EXPERIMENTAL

Procedimentos experimentais gerais

Os pontos de fusão (p.f.) foram determinados em aparelho da Microquímica modelo APF-301. A determinação foi realizada a uma velocidade de aquecimento de 2 °C/min e os valores obtidos não foram corrigidos.

Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos em espectrômetro Perkin Elmer, modelo FT-IR Spectrum 1000 e espectrômetro Nicolet, modelo 400 D, utilizaram-se partilhas de KBr para análise das amostras sólidas.

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram registrados em espectrômetro Bruker, modelo Avance DRX-300 e modelo Avance DRX-500. Os deslocamentos químicos foram registrados em δ (ppm) utilizando-se como solvente CDCl_3 e TMS como referência interna.

Os espectros de massas foram obtidos em espectrômetro Hewlett-Packard, modelo HP-591 A, acoplado a cromatógrafo gás-líquido, modelo HP-5890 A série II (CGL/EM).

Na cromatografia de adsorção em coluna (CC) foi utilizado gel de sílica 60 (63-200 μm , 70-230 mesh, Vetec). Para cromatografia em camada delgada analítica (CCDA) foram utilizadas cromatoplas de gel de sílica 60 G e gel de sílica GF₂₅₄ na proporção de 1:1, as quais foram reveladas sob luz ultravioleta (254 e 365 nm), utilizando lâmpada modelo UVSL-28, e pela aspensão com solução de revelador universal e/ou vanilina, seguida de aquecimento ou, ainda, pela exposição a vapores de iodo. Os eluentes utilizados nas colunas (todos Vetec) foram éter de petróleo, hexano, diclorometano, clorofórmio, acetato de etila e metanol, puros, e ainda as misturas binárias hexano/diclorometano, hexano/clorofórmio, clorofórmio/acetato de etila, em gradiente de polaridade crescente.

Material vegetal

As folhas e raízes de *Philodendron imbe* Schott foram coletadas no mês de novembro de 1999, no Campus do Pici, Universidade Federal do Ceará (UFC). A identificação botânica foi realizada por L. Verde, A. Fernandes e E. Nunes, e a exsiccata de nº 26.584

*e-mail: chisfeitosa@yahoo.com.br

encontra-se depositada no Herbarium Prisco Bezerra, do Departamento de Biologia – UFC.

Procedimento para obtenção dos extratos e isolamento dos constituintes

As folhas (500 g) foram secas à temperatura ambiente e, posteriormente, submetidas à extração a frio com etanol. O solvente foi evaporado sob pressão reduzida, obtendo-se o extrato etanólico (16,22 g), que foi adsorvido em gel de sílica e submetido à coluna cromatográfica, utilizando-se, os eluentes: hexano (F 1-3), hexano;clorofórmio (7:3, F 4; 1:1 F5-7; e 1:4 F 8-10), clorofórmio (F 11-13), clorofórmio/acetato de etila (7:3, F14; e 1:1 F15), acetato de etila (F 16) e metanol (F 17-20), obtendo-se um total de vinte frações, de 100 mL cada. As frações clorofórmicas (F 11-13) 2,95 g foram reagrupadas e recromatografadas com hexano (F' 1-9), hexano/diclorometano (9:1 F' 10-11; 8:2 F' 12-14; 7:3 F' 15-40; 1:1 F' 41-44; 3:7 F' 45-48; 2:8 F' 49), diclorometano (F' 50-63); diclorometano/acetato de etila (1:1 F'64-66), acetato de etila (F' 67-69) e metanol (F' 70-75). As frações (F' 41-57) foram submetidas a novo tratamento cromatográfico com hexano/diclorometano. As sub-frações (F'' 18-20), obtidas com hexano/diclorometano (4:6), reunidas forneceram o β -sitosterol (25 mg, p.f 127,6-130,6 °C). A fração metanólica (F' 70-75) constituída de material viscoso vermelho (35 mg) também foi recromatografada utilizando-se os eluentes diclorometano (F'' 1-14), diclorometano/clorofórmio (9:1, F'' 15-28), acetato de etila (F'' 29) e metanol (F'' 30). As sub-frações (F'' 18-24) foram reunidas e forneceram a substância (2), um sólido cristalino vermelho (15 mg, pf. 188,0-192 °C) que, em CCD, apresentou uma única mancha, com vários eluentes.

Do tratamento cromatográfico do extrato etanólico das folhas estudou-se ainda a fração F 8 (169 mg) que, após ser recromatografada em gel de sílica, forneceu a substância (1), um óleo viscoso laranja (80 mg), que apresentou característica de substância pura em CCD.

As raízes da espécie (910 g) foram secas à temperatura ambiente e posteriormente extraídas com etanol. O extrato etanólico obtido (17,03 g) após destilação sob pressão reduzida do solvente foi submetido a tratamento cromatográfico em gel de sílica, utilizando-se como eluentes hexano, hexano/diclorometano (1:1), diclorometano, diclorometano/acetato de etila (1:1), acetato de etila, acetato de etila/metanol (1:1) e metanol, obtendo-se 21 frações. As frações (F 9-10) eluídas com diclorometano foram reagrupadas e submetidas a sucessivas cromatografias em gel de sílica, obtendo-se 68 mg de um óleo viscoso laranja que, embora apresentasse uma única mancha em CCD com vários eluentes, constatou-se, por RMN ¹H, RMN ¹³C e EM, tratar-se de uma mistura de cinco constituintes.

Poliprenóide hexaprenol (1), C₃₀H₅₀O, óleo laranja, RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) de acordo com valores citados na literatura⁹. Os dados de RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃) estão descritos a seguir: δ 58,59 (C-1); δ 123,84 (C-2); δ 139,46 (C-3); δ 39,31 (C-4); δ 25,27 (C-5); δ 123,99 (C-6); δ 135,66 (C-7); δ 25,98 (C-8); δ 31,57 (C-9); δ 124,11 (C-10); δ 134,95 (C-11); δ 31,79 (C-12); δ 25,89 (C-13); δ 124,52 (C-14); δ 134,82 (C-15); δ 31,79 (C-16); δ 26,26 (C-17); δ 124,60 (C-18); δ 134,54 (C-19); δ 31,79 (C-20); δ 26,35 (C-21); δ 124,60 (C-22); δ 130,82 (C-23); δ 25,27 (C-24); δ 17,26 (C-25); δ 23,02 (C-26); δ 15,58 (C-27); δ 15,58 (C-28); δ 15,58 (C-29); δ 23,02 (C-30).

Hexadecanoato de etila (5), em mistura, óleo viscoso amarelo e m/z 284 u. Os dados de RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) estão descritos a seguir: δ 22,96 (CH₂); δ 23,08 (CH₂); δ 25,39 (CH₂); δ 26,02 (CH₂); δ 27,60 (CH₂); δ 29,51 (CH₂); δ 29,55 (CH₂); δ 29,65 (CH₂); δ 29,74 (CH₂); δ 29,85 (CH₂); δ 29,98 (CH₂); δ 30,08 (CH₂); δ 32,31 (CH₂); δ 34,80 (CH₂); δ 60,52 (O-CH₂); δ 14,64 (CH₃); δ 14,49 (CH₃); δ 174,31 (C=O).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O poliprenóide hexaprenol (1) (Figura 1) obtido do extrato etanólico das folhas apresentou em ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H, 500 MHz, CDCl₃) sinais correspondentes a hidrogênios metilênicos em δ 4,10 (d, J=7,0 Hz) e hidrogênios olefínicos em δ 5,13 (m) e δ 5,45 (t); quatro absorções referentes a hidrogênios de metilas ligadas a carbonos sp² em δ 1,60 (s); δ 1,61 (s); δ 1,69 (s) e δ 1,75 (s). Observou-se ainda absorções em δ 2,05-2,12 (m), atribuídas a hidrogênios de carbonos metilênicos ligados a carbonos sp². A análise comparativa dos espectros de RMN ¹³C-HBBD (“Hydrogen Broad Band Decoupled”) e RMN ¹³C-DEPT (“Distortionless Enhancement by Polarization Transfer”) permitiram propor as absorções sugerindo um esqueleto poliprenóide. Estas absorções foram comparadas com valores da literatura para outros poliprenóides^{9,10}. Vários poliprenóides foram caracterizados a partir de plantas, insetos e fungos, a maioria deles apresenta um grupo α -terminal (1a) característico e a configuração das ligações duplas não definidas¹¹.

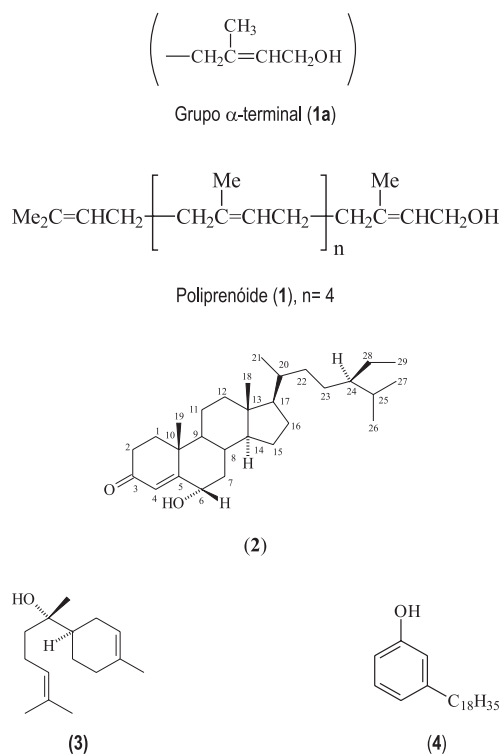


Figura 1. Estrutura de constituintes isolados de *Philodendron imbe* Schott

O fracionamento cromatográfico do extrato etanólico das folhas de *Philodendron imbe* permitiu ainda a identificação dos esteróides β -sitosterol, cuja estrutura foi deduzida por análise de espectros RMN ¹H e comparação com dados da literatura¹², e o esteróide (2).

O espectro de absorção na região do IV do esteróide (2) mostrou uma banda em 3431 cm⁻¹ de estiramento OH de álcool, 2933 cm⁻¹ estiramento C-H alifático, e 1671 cm⁻¹ estiramento C=O de carbonila α,β -insaturada. O espectro de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) revelou a presença de hidrogênios metílicos em : δ 0,75 (3H,s); δ 0,85 (3H,t); δ 0,93 (3H, d, J=6,5 Hz), δ 1,38 (3H, s), δ 0,84 (3H, d, J=6,9 Hz); δ 0,83 (3H, d, J=6,9 Hz), hidrogênio olefínico com sinal simples em δ 5,83 (s); hidrogênio com sinal múltiplo em δ 4,35 (m) e em δ 2,52 (ddd, J=17,6 Hz; 14,7 Hz; 5,0 Hz) e δ 2,40 (ddd, 17,6 Hz; 5,0 Hz; 3,0 Hz), esses dados estão descritos na Tabela 1, comparados com valores da literatura¹³.

Os espectros de RMN ^{13}C -HBBDD e o DEPT-135° permitiram identificar quatro carbonos não hidrogenados, com sinais em δ 168,12; δ 42,08; δ 37,57 e δ 200,08, sendo o último referente à carbonila α,β -insaturada e o primeiro (δ 168,12), atribuído ao carbono β da dupla conjugada à carbonila. As oito absorções de carbonos metínicos e onze de carbonos metilênicos e ainda seis de carbonos metílicos são coerentes com a estrutura proposta e são apresentadas na Tabela 1.

O mapa de contorno ^1H X ^1H -COSY da substância apresenta os acoplamentos de hidrogênios: δ 1,99 (H-7) ao δ 1,23 (H-7); hidrogênio δ 1,67 (H-1) ao δ 2,02 (H-1); δ 2,53 (H_{ax} -2) a δ 2,40 (H_{eq} -2) e os acoplamentos vicinais em δ 4,35 (H-6 β) aos hidrogênios δ 1,99 (H-7) e δ 1,23 (H-7) ao δ 1,67 (H-1).

As atribuições dos deslocamentos químicos dos átomos de carbono e hidrogênios ligados entre si foram baseadas nos mapas de contorno ^1H , ^{13}C -COSY (HMQC), Tabela 1. Os mapas de contorno (^1H , ^{13}C -COSY) à longa distância HMBC apresentam as principais correlações dos hidrogênios d 5,83 (H-4) aos carbonos δ 72,86 ($^3\text{J}_{\text{CH}}$, C-6); e δ 37,57 ($^3\text{J}_{\text{CH}}$, C-10); acoplamento entre o hidrogênio d 4,35 (H-6) ao carbono δ 125,89 (C-4, $^3\text{J}_{\text{CH}}$), e hidrogênio δ 2,53 (H_{ax} -2) à carbonila d 200,08 ($^2\text{J}_{\text{CH}}$, C-3), dentre outras.

Previtera *et al.*¹³ relataram dados de RMN ^1H e ^{13}C para uma série de esteróides, incluindo, o 6 α - e 6 β -hidroxi-estigmast-4-en-3-ona. Os dados de RMN ^1H e ^{13}C aqui relatados para o esteróide (2) estão em concordância com os dados descritos por Previtera *et al.*¹³ para o 6 β -hidroxi-estigmast-4-en-3-ona. A configuração 6 β -OH para

o esteróide (2) é corroborada pelos valores observados nos deslocamentos químicos de H-4, H-6 e H-19 e de C-4, C-5 e C-6, conforme pode ser observado na Tabela 1. O sinal de H-19 está coerente com a interação 1,3-diaxial esperada para a configuração 6 β -OH, como mostra a conformação realizada no programa PC Spartan usando o campo de força MMFF (“Merck Molecular Force Field”) (Figura 2).



Figura 2. Estrutura conformacional de maior estabilidade para 6 β -hidroxi-estigmast-4-en-3-ona (2)

A mistura isolada das raízes teve seus constituintes identificados por espectrometria de massas^{14,15} e comparação com os Índices de Kovats com dados da literatura (Tabela 2). O constituinte majoritário palmitato de etila (73,5%) foi identificado por RMN ^1H , cujo espectro apresenta sinais de hidrogênios metílicos em: δ 0,91(t, 3H); e δ 1,26 (t, 3H). A análise comparativa dos espectros de RMN ^{13}C -HBBDD e RMN ^{13}C -DEPT permitiu atribuir as absorções em δ 174,31

Tabela 1. Dados de RMN ^{13}C e RMN ^1H do 6 β -hidroxi-estigmast-4-en-3-ona (2) comparados com valores da literatura¹³ usando CHCl_3 como solvente. Deslocamentos químicos em δ_{C} e δ_{H} (ppm) e constantes de acoplamento (J, entre parênteses) em Hz*

| Átomo nº | 6 β -hidroxi-estigmast-4-en-3-ona (2) | | Literatura ¹³ | Literatura | Literatura | Literatura ¹³ |
|----------|---|---------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| | δ_{H} | δ_{C} | 6 β -OH δ_{H} | 6 β -OH δ_{C} | 6 α -OH δ_{H} | 6 α -OH δ_{C} |
| 1 | - | 38,13 | - | 37,06 | | 36,25 |
| 2 | - | 33,84 | - | 34,22 | | 34,14 |
| 3 | - | 200,08 | - | 200,11 | | 202,94 |
| 4 | 5,83 (s) | 125,89 | 5,82 (s) | 126,26 | 6,20 (d, 1,8) | 119,42 |
| 5 | - | 168,12 | - | 168,55 | | 157,78 |
| 6 | 4,35 (m) | 72,86 | 4,34 m | 73,22 | 4,32 (m) | 68,67 |
| 7 | - | 33,47 | - | 38,56 | | 39,36 |
| 8 | - | 35,69 | - | 29,70 | | 33,76 |
| 9 | - | 53,19 | - | 53,61 | | 53,74 |
| 10 | - | 37,57 | - | 37,97 | | 39,30 |
| 11 | - | 20,55 | - | 20,95 | | 21,00 |
| 12 | - | 39,17 | - | 39,58 | | 39,44 |
| 13 | - | 42,08 | - | 42,49 | | 41,51 |
| 14 | - | 55,63 | - | 55,87 | | 55,54 |
| 15 | - | 25,65 | - | 24,12 | | 24,14 |
| 16 | - | 27,76 | - | 28,14 | | 28,08 |
| 17 | - | 55,46 | - | 56,05 | | 55,96 |
| 18 | 0,75(s) | 11,56 | 0,75 (s) | 11,98 | 0,72 (s) | 11,89 |
| 19 | 1,38 (s) | 18,60 | 1,38 (s) | 19,46 | 1,19 (s) | 17,95 |
| 20 | - | 35,69 | - | 36,08 | | 36,06 |
| 21 | 0,93 (d, 6,5) | 18,30 | 0,93 (d, 6,5) | 18,70 | 0,93 (d, 6,5) | 18,66 |
| 22 | - | 36,67 | - | 33,88 | | 33,85 |
| 23 | - | 23,73 | - | 26,09 | | 26,09 |
| 24 | - | 45,40 | - | 45,81 | | 45,82 |
| 25 | - | 28,72 | - | 29,15 | | 29,16 |
| 26 | 0,84(d, 6,9) | 19,08 | 0,84 (d, 6,1) | 19,77 | 0,85 (d, 6,0) | 19,75 |
| 27 | 0,83 (d, 6,9) | 19,40 | 0,82 (d, 6,1) | 19,00 | 0,82 (d, 6,1) | 18,99 |
| 28 | - | 22,65 | - | 23,06 | | 23,06 |
| 29 | 0,85 (t, 7,5) | 11,56 | 0,85 (t, 7,3) | 11,98 | 0,86 (t, 6,8) | 11,89 |

s=singleteo; t=tripleteo; d=dubleto; dd=duplo dubleto; J em Hertz entre parênteses.

à carbonila do ester, δ 60,52 a carbono metilênico oxigenado, em δ 14,64 e δ 14,49 carbonos metílicos e quatorze sinais de carbonos metilênicos. Estes dados associados ao espectro de massas caracterizaram o ester hexadecanoato de etila.

Tabela 2. Mistura identificada nas raízes de *Philodendron imbe* Schott

| Constituinte | I.K | % |
|----------------------------------|------|-------|
| Miristoleato de etila | 1480 | 4,16 |
| α -Bisabolol (3) | 1628 | 4,83 |
| Isopalmitato de etila | 1728 | 5,48 |
| 3-Octadecenil-fenol (4) | 1761 | 7,68 |
| Palmitato de etila | 1763 | 73,81 |
| Total | | 95,96 |

I.K =Índice de Kovats

Os espectros de massas das substâncias 3-octadecenilfenol (**4**) e palmitato de etila, além dos picos atribuídos aos fragmentos (100%) apresentaram picos em m/z 284 e 344, correlacionados com íons moleculares dos compostos.

Realizou-se também o estudo dos constituintes voláteis das raízes através da obtenção do óleo essencial por hidrodestilação, sendo que este trabalho foi publicado como registro inédito na literatura¹⁶.

CONCLUSÕES

O fracionamento cromatográfico do extrato etanólico das folhas de *Philodendron imbe* permitiu a identificação do poliprenóide hexaprenol (**1**), dos esteróides β -sitosterol e 6β -hidroxi-estigmast-4-en-3-ona (**2**), sendo este relatado pela primeira vez para o gênero, neste trabalho.

Do extrato etanólico das raízes foi obtida uma mistura dos constituintes miristoleato de etila, α -bisabolol (**3**), isopalmitato de etila,

3-octadecenil-fenol (**4**) e o constituinte majoritário palmitato de etila, já registrados na literatura^{15,16}. A classe do constituinte (**4**) um alquilfenol é comum no gênero *Philodendron*.

AGRADECIMENTOS

Ao aluno R. M. de Freitas, pelo fornecimento da planta, e aos órgãos financiadores CNPq, CAPES e FUNCAP pelas bolsas e auxílios concedidos.

REFERÊNCIAS

- Joly, A. B.; *Botânica: Introdução à Taxonomia Vegetal*, 5ª ed., Ed. Nacional: São Paulo, 1979.
- Corrêa, M. P.; *Dicionário de Plantas Úteis do Brasil e das Exóticas Cultivadas*, Imprensa Nacional: Rio de Janeiro, 1984, vols II e III.
- Liu, Y. M.; Sheu, S. J.; Chiou, S. H.; Chang, H. C.; Chen, Y. P.; *Planta Med.* **1993**, *59*, 557.
- Yoshikaqa, K.; Kishi, K.; Arihara, S.; *Phytochemistry* **1992**, *31*, 1335.
- Knight, T. E.; *CUTIS* **1991**, *48*, 375.
- Boll, P. M.; Reffstrup, T.; *Phytochemistry* **1985**, *24*, 2563.
- Gómes-Barrio, A. K.; *J. Ethnopharmacol.* **2000**, *71*, 101.
- Feitosa, C. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2001.
- Renoux, J. M.; Rohmer, M.; *Eur. J. Biochem.* **1986**, *155*, 125.
- Poinsot, J.; Schneckenburger, P.; Adam, P.; Schaeffer, P.; Trendel, J. M.; Riva, A.; Albrecht, P.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1998**, *62*, 805.
- Kin, S. W.; Horii, Z.; Ozaki, Y.; Nagao, K.; *Tetrahedron Lett.* **1978**, *50*, 5015.
- Costa, L.A.M.A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Ceará, Brasil, 1999.
- Previtera, L.; Greca, M. D.; Mônico, P.; *J. Nat. Prod.* **1990**, *53*, 1430.
- Adams, R. P.; *Identification of Essential Oils by Gas Chromatography/Mass Spectroscopy*, Allured Publishing Corporation: Illinois, 1995.
- Stenhagen, E.; Abrahamson, S.; McLafferty, F. C.; *Registry of Mass Spectral Data*, John Wiley & Sons: New York, 1974.
- Bezerra, M. Z. B.; Andrade-Neto, M.; Freitas, R. M.; Feitosa, C. M.; Andrade, M. I.; *J. Essent. Oil Res.* **2002**, *14*, 56.