

Óleos essenciais de espécies do gênero *Aniba*

A. ALPANDE DE MORAIS⁽³⁾, C. M. ANDRADE DA MATA REZENDE⁽³⁾, M. V. VON BÜLOW⁽³⁾, J. CORRÊA MOURÃO⁽³⁾, O. R. GOTTLIEB⁽³⁾, M. C. MARX⁽³⁾, A. I. DA ROCHA⁽¹⁾ e M. TAVEIRA MAGALHÃES⁽²⁾.

SINOPSE

A maior parte das espécies de *Aniba* (Lauraceae) se encontra na Amazônia. São representadas por árvores que contêm óleo essencial em todos os seus órgãos. Os óleos dos diferentes órgãos de qualquer espécie mostram somente uma pequena variação em sua composição. Em contrapartida, pode ser notada uma variação tão surpreendentemente drástica entre espécies diferentes que podem ser classificadas em grupos. O grupo linalol compreende *A. duckei* Kosterm. e *A. rosaedora* Ducke. O grupo benzoato de benzila compreende *A. burchellii* Kosterm., *A. firmula* (Nees & Mart.) Mez., *A. fragrans* Ducke, *A. gardneri* (Meissn.) Mez., *A. guianensis* Aubl., *A. parviflora* (Meissn.) Mez. e *A. permollis* (Nees) Mez. O grupo alilbenzeno compreende *A. canelilla* (H.B.K.) Mez., *A. hostmanniana* (Nees) Mez e *A. pseudocoto* (Rusby) Kosterm. A análise detalhada revelou a presença, em alguns destes óleos, de produtos raros de plantas como 1-nitro-2-feniletano, benzoato de feniletilo, O-metiliso Eugenol e 2, 4, 5-trimetoxialilbenzeno.

Duas espécies vegetais têm sido exploradas para a obtenção do óleo essencial de pau-rosa. A primeira, oriunda da Guiana Francesa, tornou-se praticamente extinta por volta de 1932. A segunda foi encontrada em 1927 na Amazônia brasileira, constituindo-se na espécie que, até hoje, serve de fonte para o óleo comercializado (Guenther, 1950). As classificações botânicas dessas espécies foram feitas por Ducke, que denominou a espécie da Guiana Francesa de *Aniba rosaedora* (Ducke, 1930), e por Kostermans, que denominou a espécie amazônica de *Aniba duckei* (Kostermans, 1958). O componente principal do óleo de ambas as espécies é o linalol, constituindo cerca de 80% no óleo brasileiro e mais de 90% no óleo da Guiana (Guenther, 1950). Quando o óleo brasileiro é obtido de plantas jovens apresenta teores de linalol maiores que 90% (Gottlieb et alii, 1964).

Como resultado da derrubada sucessiva das árvores silvestres, *Aniba duckei* está se tornando cada vez mais escassa. Numa tentativa de evitar que se perca esta fonte de renda da Amazônia, tal como foi perdida pela Guiana Francesa, decidimos investigar o problema por diferentes caminhos. Um deles foi o de estudar os óleos essenciais de espécies do gênero *Aniba*, na expectativa de encontrar alguma capaz de substituir a *Aniba duckei* como produtora do óleo de pau-rosa.

Após o exame de doze espécies de *Aniba*, número significativo, tendo em conta que se julga existirem aproximadamente quarenta (Kostermans, 1957), podemos distribuir essas espécies em três grupos, de acordo com a natureza química do constituinte predominante do respectivo óleo essencial.

1. GRUPO DO LINALOL

A este grupo, pelo menos por ora, pertencem apenas *Aniba rosaedora* e *Aniba duckei* (Guenther, 1950; Gottlieb et alii, 1964).

2. GRUPO DO BENZOATO

A este grupo pertencem as espécies em que o benzoato de benzila é o componente principal. Em virtude dos óleos terem sido estudados em épocas bastante distintas, observa-se que não houve uniformidade nas técnicas utilizadas para a identificação dos respectivos componentes (Tabela 1).

O óleo de *Aniba fragrans* foi submetido a uma destilação fracionada. A fração leve foi identificada com o linalol pelo ponto de ebulição; a fração pesada foi identificada com o benzoato de benzila por espectrometria no infravermelho e por hidrólise, seguida da identificação do álcool benzílico e do ácido benzoico.

(1) — Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Conselho Nacional de Pesquisas, Manaus.

(2) — Instituto de Tecnologia Alimentar, Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro.

(3) — Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

O óleo de *Aniba firmula*, tratado com uma solução de hidróxido de sódio, produziu um precipitado que foi separado por filtração. A acidificação deste precipitado regenerou uma substância que foi identificada com o salicilato de benzila pelos espectros no infravermelho e de ressonância magnética nuclear. Destilação fracionada do óleo residual forneceu uma fra-

ção leve de monoterpenos, caracterizados por cromatografia gás-líquido, e uma fração pesada constituída por benzoato de benzila (componente predominante) e por benzoato de β -feniletila, ambos caracterizados pelas espectrometrias no infravermelho e de ressonância magnética nuclear.

TABELA 1
COMPOSIÇÃO PERCENTUAL DOS ÓLEOS ESSENCIAIS DE ESPÉCIES DE *ANIBA* :
GRUPO DO BENZOATO

	Folha	Madeira	Casca	Separação	Identificação
<i>A. fragrans</i> Ducke					
Linalol (Mors et alii, 1960)		?		destilação	p. ebulição
Benzoato de Benzila (Mors et alii, 1960)		+		destilação	IV, hidrólise
<i>A. firmula</i> (Nees et Mart.) Mez		1,3%			
Monoterpenos		8,7			CGL
Benzoato de Benzila (Gottlieb & Magalhães, 1959)		69,9	+	destilação	IV, RMN
Salicilato de Benzila (idem)		39,2	+	prec. NaOH	IV, RMN
Benzoato de Feniletila		0,5		CGL	IV, RMN
<i>A. gardneri</i> (Meissn.) Mez	1,1%	0,9%	0,7%		
Cineol	3,6			CGL	IV, RMN
Linalol	1,9			CGL	IV, RMN
Cadineno ?	4,8				CGL-EM
Sesquiterpenos	> 43,5	0,7			CGL-EM (M 202, 204)
Alcoois Sesquiterpênicos		6,8			CGL-EM (M 220)
Benzoato de Benzila	44,1	78,1	+	CGL, CLS	IV, RMN
Salicilato de Benzila	1,3	+		CGL, CLS	IV, RMN
Benzoato de Feniletila	?	14,3		CGL	IV, RMN
<i>A. burchellii</i> Kosterm.					
Benzoato de Benzila		+		CLS	IV
<i>A. parviflora</i> (Meissn.) Mez	0,6%	0,1%			
Benzoato de Benzila	+	+		CLS	IV, RMN
<i>A. permollis</i> (Nees) Mez		0,02%			
Benzoato de Benzila		+		CLS	IV, RMN
Salicilato de Benzila		+		CLS	IV, RMN
<i>A. guianensis</i> Aubl.					
Monoterpenos	2,7	12,0			CGL-EM
Sesquiterpenos	35,8	14,1			(M 136, 152, 154)
Benzoato de Benzila	44,8	59,0		CGL, CLS	CGL-M (M 202, 204)
Salicilato de Benzila	16,7	6,4		CGL, CLS	IV, RMN
Metileugenol		3,5		CLS	IV, RMN
Metiliso Eugenol		5,0		CLS	IV, RMN

Os óleos das folhas e dos galhos da *Aniba gardneri* foram estudados por cromatografia gás-líquido, analítica e preparativa. Os constituintes destes óleos foram isolados e submetidos às espectrometrias no infravermelho, de ressonância magnética nuclear e de massa. O 1,8-cineol e o linalol foram identificados por comparação dos espectros no infravermelho e de ressonância magnética, com espectros de padrões. O cadideno foi identificado, tentativamente, por espectrometria de massa. Sesquiterpenos e álcoois sesquiterpênicos tiveram sua natureza determinada por espectrometria de massa. Benzoato e o salicilato de benzila, assim como benzoato de β -feniletila foram identificados por cromatografia gás-líquido, espectrometria no infravermelho, espectrometria de ressonância magnética nuclear e espectrometria de massa. Observa-se uma distribuição equilibrada de terpenos e de ésteres aromáticos no óleo das folhas, enquanto que no óleo da madeira nota-se acentuada predominância de ésteres aromáticos.

Nos óleos de *Aniba burchellii* e de *Aniba parviflora* identificou-se, por ora, apenas o benzoato de benzila.

No óleo de *Aniba permollis*, identificaram-se benzoato e salicilato de benzila, tendo sido eles separados por cromatografia líquido-sólido.

Nos óleos das folhas e dos galhos da *Aniba guianensis*, pelas técnicas já referidas, identificaram-se monoterpenos, sesquiterpenos e ésteres aromáticas, estes em maior percentagem. Embora em quantidades relativamente pequenas, ocorrem ainda compostos alilbenzênicos.

3. GRUPO DO ALILBENZENO

A este grupo pertencem três espécies até agora estudadas: *Aniba canelilla*, *Aniba hostmanniana* e *Aniba pseudocoto* (Tabela 2).

Os óleos essenciais da casca, do albúrnio e do cerne da *Aniba canelilla* contêm principalmente β -nitrofeniletano e metileugenol, ocorrendo ainda pequenas quantidades de terpenos e de eugenol. Estes constituintes foram isolados por cromatografia gás-líquido e cromatografia líquido-sólido e identificados por métodos espectrométricos e métodos químicos.

Nos óleos obtidos da madeira e da casca de *Aniba hostmanniana* encontra-se, principalmente, 2, 4, 5-trimetoxialilbenzeno, ocorrendo ainda pequenas quantidades de monoterpenos e de metileugenol.

TABELA 2
COMPOSIÇÃO PERCENTUAL DOS ÓLEOS ESSENCIAIS DE ESPÉCIES DE *ANIBA*:
GRUPO DO ALILBENZENO

	Albúrnio	Cerne	Casca	Separação	Identificação
<i>A. canelilla</i> (H.B.K.) Mez	0,8%	1,0%	0,9%		
Terpenos	+	+	+		CGL
Linalol (Favre, 1971)		5,0			CGL
β -Nitrofeniletano (Gottlieb & Magalhães, 1960)	34,4	46,0	72,6	CGL, CLS	IV, RMN, degrd.
Eugenol (idem)			0,8	ext. NaOH	IV, Benzoato
Metileugenol (idem)	65,3	52,9	24,9	CGL, CLS	IV, RMN
<i>A. hostmanniana</i> (Nees) Mez					
Monoterpenos					
Metileugenol	0,5		1,2		CGL
2, 4, 5 - Trimetoxi-			0,3		CGL
-alilbenzeno	98,6		94,5	CLS	IV, RMN
<i>A. pseudocoto</i> (Rusby) Kosterm.					
(-) - Cadineno (Wallach & Rheindorb, 1892)					
Metileugenol (idem)			+	destilação	Dibromohidrato
			+	destilação	Bromohidrato

O óleo essencial da casca da *Aniba pseudocoto*, espécie boliviana originalmente descrita como *Ocotea pseudocoto*, contém principalmente cadineno e metileugenol. Estas substâncias foram separadas por destilação fracionada e identificadas através da preparação de derivados por Wallach e Rheindorf (1892).

COMENTÁRIOS

Após o exame de doze espécies de *Aniba*, tornou-se claro que é pequena a probabilidade de encontrar uma espécie do gênero, capaz de substituir a *Aniba duckei* como produtora do óleo essencial de pau-rosa. Ainda que não tenha sido possível solucionar o problema industrial em mira, os estudos realizados foram bastante interessantes do ponto de vista científico. Benzoato e salicilato de benzila são substâncias comumente encontradas em flores (Naves & Mazuyer, 1947). Sua ocorrência em madeiras sãs, entretanto, é apontada em raras instâncias. Benzoato de -feniletila, -nitrofeniletano, 2, 4, 5-trimetoxi-akilbenzeno e metiliso-eugenol são produtos raramente encontrados em óleos essenciais.

EXPERIMENTAL

CGL analítica de óleos do grupo do benzoato foi realizada em colunas de 2m x 3/16" com 20% de Carbowax 20M sobre Chromosorb P a 220°. Temp. do injetor 260°. Temp. do detector 280°. Vazão do hidrogênio 80ml/min. CGL analítica de óleos do grupo alilbenzeno foi realizada em colunas de 2m x 1/4" com 20% de Apiezon M sobre Chromosorb W a 200°. Temp. do injetor 240°. Temp. do detector 280°. Vazão do hidrogênio 80ml/min.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos são devidos ao Conselho Nacional de Pesquisas por suporte financeiro ao presente trabalho e aos botânicos Apparício Pereira Duarte, Ida de Vattimo Gil, Arthur A. Loureiro e William Rodrigues por coleta e classificação do material vegetal.

SUMMARY

Most *Aniba* (Lauraceae) species occur in Amazonia. They are represented by trees which contain essential oil in all of their organs. Oils from different organs of any species show little variation in composition. In contradistinction, such surprisingly drastic variation may be noted among different species, that they can be classified into groups. The linalool — group comprises *A. duckei* Kosterm. and *A. rosaeodora* Ducke. The benzyl benzoate — group comprises *A. burchellii* Kosterm., *A. firmula* (Nees et Mart.) Mez., *A. fragrans* Ducke, *A. gardneri* (Meissn.) Mez, *A. guianensis* Aubl., *A. parviflora* (Meissn.) Mez and *A. permollis* (Nees) Mez. The allylbenzene — group comprises *A. canelilla* (H.B.K.) Mez, *A. hostmanniana* (Nees) Mez and *A. pseudocoto* (Rusby) Kosterm. Detailed analysis revealed the presence in some of these oils of such rare plant products as 1-nitro-2-phenylethane, phenylethyl benzoate, O-methylisoeugenol and 2, 4, 5-trimethoxyallylbenzene.

BIBLIOGRAFIA CITADA

- DUCKE, A.
1930 — *Arch. Jard. Bot. Rio de Janeiro*, 5 : 101.
- FAVRE, R.
1971 — In *V Congresso Internacional de Óleos essenciais*, São Paulo.
- GOTTLIEB, O. R. ET ALII
1964 — *Perf. Essent. Oil Record*, 55 : 253.
- GOTTLIEB, O. R. & MAGALHÃES, M. TAVEIRA
1959a — *J. Org. Chem.*, 24 : 2070.
1959b — *Perf. Essent. Oil Record*, 50 : 119.
1960 — *Perf. Essent. Oil Record*, 51 : 69.
- GUENTHER, E.
1950 — "The Essential Oils". New York, D. van Nostrand co. v. 4, p. 183.
- KOSTERMANS, A. J. G. H.
1938 — *Rec. trav. bot. neerl.*, 35 : 866.
1957 — *Reinwardtia*, 4 : 2, 193.
- MORS, W. B. ET ALII
1960 — *Anais Assoc. brasil. Quím.*, 19 : 193.
- NAVES, Y. R. & MAZUYER, G.
1947 — *Natural perfume Materials*. New York, Reinhold Publ. corp.
- WALLACH, O & RHEINDORF, T.
1892 — *Ann.*, 271 : 300.