

Estudo químico de *Derris negrensis*

M. N. Lima Vasconcelos (*)

J. G. Soares Maia (*)

Resumo

Identifica-se por metodologia físico-química, cromatografia em coluna (CC) e camada delgada (CCD) e espectrometrias no infravermelho (IV), no ultravioleta (UV) e de ressonância magnética nuclear (RMN), a presença de rotenona (28,5%) e dehidrorotenona, em uma espécie de timbó coletado no Município de Lábrea, Estado do Amazonas.

Derris negrensis Benth. é uma espécie de timbó pertencente à família das Leguminosae-Papilionatae conhecida vulgarmente como "timborana". Ocorre freqüentemente nos Estados do Pará e Amazonas (Le Cointe, 1947). Foi coletada no Município de Lábrea, Estado do Amazonas, em uma capoeira às margens da estrada que leva ao aeroporto que serve a cidade. O material botânico está registrado no herbário do INPA com o número 46535. Foi identificado por comparação com espécie autêntica, pelo botânico João Murça Pires do IPEAN/EMBRAPA, em Belém, Estado do Pará.

Os timbós são espécies vegetais desde há muito tempo conhecidas no Brasil, não só em virtude de suas propriedades medicinais, mas principalmente em razão de seu largo emprego na captura de peixes. Uma característica desta planta é a influência acentuada de seus princípios ativos, em animais de sangue frio (Cruz, 1965).

Os timbós assemelham-se muito aos curares quanto ao efeito deste no organismo dos animais. Nativos de algumas regiões da América Central utilizam-se deles para envenenarem flechas, as quais matam os animais sem transmitir as substâncias tóxicas para a carne que servirá de alimento (Ibid.).

O cozimento das cascas de algumas espécies de timbó é utilizado em banhos para combater coceiras, sarnas, urticárias, dartros etc. São anestésicos de extraordinária eficácia

e seu uso dá excelentes resultados nas excitações nervosas. Emprega-se igualmente contra insônia, dores nevrálgicas, tosses rebeldes, coqueluche, histeria, epilepsia etc. (Ibid.).

Rotenona e/ou rotenóides são substâncias icotótóxicas e inseticidas poderosos que ocorrem em muitas espécies de *Derris*, *Thephrosia* e outras plantas da família Leguminosae (Geissman, 1962).

Nos timbós do gênero *Derris* ocorrem, ainda, outros princípios ativos. Assim é que, ao lado de rotenona, podem ser encontrados deguelina, tefrosina, toxicarol e sumatrol, que também exercem atividades icotótóxicas (Clark, 1930 e 1931; Robertson & Rusby, 1931, *Apud* Mourão, 1975).

PARTE EXPERIMENTAL

3400 g de raízes secas e moídas de *Derris negrensis* forneceram 310 g de extrato benzênico e 190 g de extrato etanólico. Estes extratos (a partir de 40 e 60 g, respectivamente) foram fracionados por cromatografia de adsorção em coluna de sílica gel, usando-se como eluentes, benzeno e benzeno+metanol. 170 frações de 200 ml do extrato benzênico e 235 frações do extrato etanólico foram recolhidas, comparadas por cromatografia em camada delgada e reunidas em grupos idênticos. As frações 2 a 69 do extrato benzênico eluídas com benzeno, benzeno+metanol 99,5:0,5 e benzeno+metanol 99,0:10, após recristalização em etanol, permitiram isolar 11,4 g de uma substância branca cristalina, ponto de fusão 160-162°, que recebeu a sigla DN-1. As frações 2 a 44 do extrato etanólico eluídas com benzeno, benzeno+metanol 98,0:2,0 e benzeno+metanol 97,5:2,5, após recristalização em etanol, permitiram isolar 2,0 g de DN-1. As frações 58 a 62 eluídas com benzeno+metanol

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

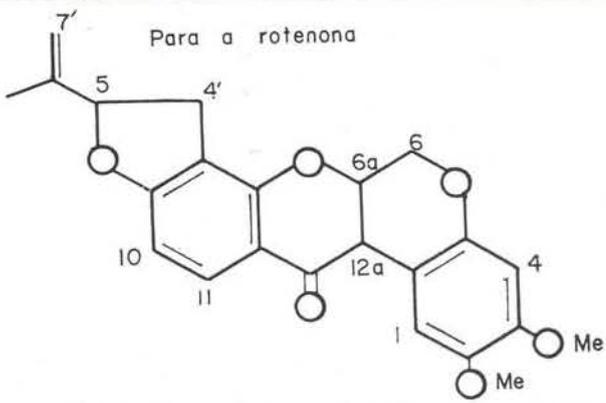
97,5:2,5, recristalizadas com etanol, permitiram separar 24 mg de uma substância amarela cristalina, ponto de fusão 212-214°, que recebeu a sigla DN-2.

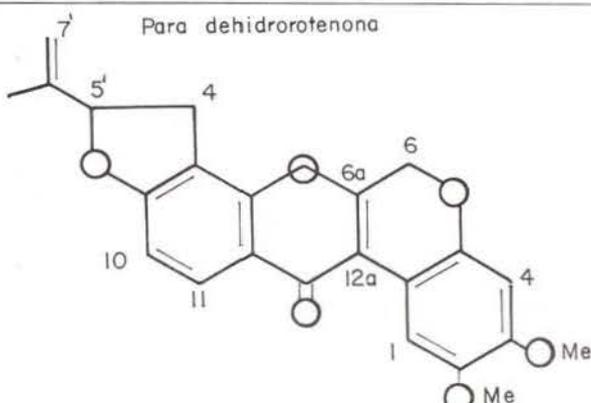
O extrato benzênico foi lavado com éter de petróleo a frio. A parte solúvel foi rapidamente extraída com pequenas porções de KOH 5% para separar matéria resinosa, lavada com água, seca em sulfato de sódio anidro e evaporada. O resíduo foi tomado em tetracloreto de carbono e deixado em repouso durante alguns dias a baixa temperatura. O material cristalino separado foi DN-1. O extrato benzênico após lavagem com éter de petróleo e solubilizado em etanol a quente cristalizou, permitindo separar grandes quantidades de DN-1. O Filtrado após evaporação do etanol foi retomado em clorofórmio, lavado com água, seco com sulfato de sódio anidro, evaporado e o resíduo solubilizado em tetra cloreto de carbono e deixado em repouso por alguns dias

a baixa temperatura. O material cristalino separado foi DN-1.

O estudo químico de *Derris negrensis*, assim como, o trabalho futuro com outras plantas reconhecidamente tóxicas pelos habitantes de Lábrea e arredores, foi realizado com a finalidade de contribuir com estudos mais completos acerca de substâncias vegetais hepatotóxicas, avaliando uma possível implicação nos processos de injúria hepato-celular.

As substâncias DN-1 e DN-2 foram identificadas por espectrometrias no infravermelho (IV), no ultravioleta (UV) e de ressonância magnética nuclear (RMN), como sendo respectivamente rotenona e dehidrorotenona. Os dados obtidos com os espectros no UV e de RMN para DN-1 e DN-2 mostraram-se semelhantes aos fornecidos pela literatura (Carlson et al. 1973). Superposição de seus espectros no IV e ponto de fusão misto obtidos com amostra autêntica, confirmaram as estruturas propostas.

Dados espectrométricos :	<p>Para a rotenona</p> 
IV ν_{max} KBr (cm ⁻¹)	2950, 2925, 2900, 1670, 1610, 1510, 1455, 1420, 1360, 1315, 1270, 1240, 1220, 1205, 1150, 1140, 1100, 1090, 1060, 1020, 995, 970, 920, 875, 860, 840, 820 e 800.
UV λ_{max} EtOH (nm)	234 (ϵ 3944) e 285 (ϵ 7888)
RMN (CDCl ₃ , τ)	2,19 (d, H-11, J=9,0 Hz), 3,28 (s, H-1), 3,55 (d, H-10, J=9,0 Hz), 3,60 (s, H-4), 4,80 (t, H-5', J=9,5 e 8,2Hz), 5,06 (sl, H-7'), 5,10 (m, H-6a), 5,42 e 5,88 (q e dl, H-6), 6,20 (ss, H-12a), 6,21 (s, OMe), 6,26 (s, OMe), 6,26 (s, OMe), 6,70 a 7,09 (dq, H-4'), 8,22 (s, Me).

Dados espectrométricos :	
KBr ν_{\max} (cm ⁻¹)	2950, 2920, 1640, 1610, 1595, 1515, 1450, 1430, 1415, 1380, 1340, 1300, 1240, 1220, 1210, 1170, 1115, 1070, 1050, 1000, 970, 910, 895, 840, 815 e 795.
EtOH λ_{\max} (nm)	238 (ϵ 20601), 279 (ϵ 16481) e 310 (ϵ 9614).
RMN (CDCl ₃ , τ)	1,52 (s, H-1), 1,86 (d, H-11, J=9,0 Hz), 3,10 (d, H-10, J=9,0 Hz), 3,46 (s, H-4), 4,58 (t, H-5', J=9,5 e 8,2Hz), 4,85 (sl, H-7'), 5,00 (s, H-6), 6,05 (s, OMe), 6,14 (s, OMe), 6,48 a 6,90 (dq, H-4') e 8,18 (s, Me).

Absorção de bandas em RMN: s = simples; d = dupla; t = tríplice; sl = simples larga; m = múltipla; q = quadrupla; dl = dupla larga; ss = simples superponível; q = dupla quadrupla.

SUMMARY

With the help of physico-chemical methods, columnchromatography (CC), thin layer chromatography (TLC), infrared (IR), ultraviolet (UV) and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, rotenone (28,5%) and dehydrorotenone were found in one species of "Timbó" collected in the município of Lábrea, Amazonas.

BIBLIOGRAFIA CITADA

- CARLSON, D.G., WEISLEDER, D. & TALLENT, W.H.
 1973 — NMR investigations of rotenoids. *Tetrahedron*, 29 : 2731-2741.
- CLARK, E.P.
 1930 — Apud: Mourão. A.P. (1975) *Estudo químico de três timbós da Amazônia*, Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Química Fundamental do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, *J. Am. Chem. Soc.*, 52 : 2461.
- 1931 — Apud: Mourão. A.P. (1975) *Estudo químico de três timbós da Amazônia*, Dis-

sertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Química Fundamental do Instituto de Química da Universidade de São Paulo *Science*, 73 : 17.

- CRUZ, G.L.
 1965 — *Livro verde de plantas medicinais e industriais do Brasil*. Belo Horizonte, 2 : 789-790.
- GEISSMAN, T.A.
 1962 — *The chemistry of flavonoid compounds*. New York, The MacMillan Company, p. 97-98.
- LE COINTE, P.
 1947 — *Amazônia Brasileira III. Árvores e plantas úteis*. 2 rd., São Paulo, Companhia Editôra Nacional, p. 460.
- ROBERTSON, A. & RUSBY, G.L.
 1937 — Apud: Mourão. A.P. (1975) *Estudo químico de três timbós da Amazônia*, Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Química Fundamental do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, *J. Chem. Soc.*, 497.