

RÓBSON RICARDO TEIXEIRA

**ESTUDO DA ATIVIDADE INSETICIDA E DOS CONSTITUINTES
VOLÁTEIS DAS PARTES AÉREAS (FOLHAS E CASCAS) DE
Gallesia gorazema Moq. POR CROMATOGRÁFIA EM FASE
GASOSA E ESPECTROMETRIA DE MASSAS**

Tese apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das
exigências do Curso de Agroquímica,
para obtenção do título de *Magister
Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
JUNHO - 1996

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

T266e
1996
Teixeira, Róbson Ricardo, 1969 -
Estudo da atividade inseticida e dos constituintes voláteis
das partes aéreas (folhas e cascas) de *Gallesia gorazema* .
Moq. por cromatografia em fase gasosa e espectrometria
de massas / Róbson Ricardo Teixeira. - Viçosa : UFV, 1996.
104p. : il.

Orientador: Luiz Cláudio de Almeida Barbosa
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa

1. *Gallesia gorazema* - Análise química. 2. Casca de
Gallesia gorazema como inseticida. 3. Vitamina E em
Gallesia gorazema. 4. Inseticidas naturais. I. Universidade
Federal de Viçosa. II. Título.

CDD. 18.ed. 547.7

CDD. 19.ed.547.7

RÓBSON RICARDO TEIXEIRA

**ESTUDO DA ATIVIDADE INSETICIDA E DOS CONSTITUINTES
VOLÁTEIS DAS PARTES AÉREAS (FOLHAS E CASCAS) DE
Gallesia gorazema Moq. POR CROMATOGRAFIA EM FASE
GASOSA E ESPECTROMETRIA DE MASSAS**

Tese apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das
exigências do Curso de Agroquímica,
para obtenção do título de *Magister
Scientiae*.

APROVADA: 24 de agosto de 1995.

Prof^ª Célia Regina Álvares Maltha

Prof. Carlos Leomar Zani

Prof. Antonio Jacinto Demuner
(Conselheiro)

Prof^ª Maria Eliana L. Ribeiro de Queiroz
(Conselheiro)

Prof. Luiz Cláudio de Almeida Barbosa
(Orientador)

A Deus.

Aos meus pais e irmãos.

À minha esposa.

Ao meu filho.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química, pela oportunidade de realização deste curso.

A CAPES, pela concessão da bolsa

Ao Professor Luiz Cláudio de Almeida Barbosa, pela dedicação e atenção na orientação do presente trabalho.

A Professora Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz, pela amizade e pelas sugestões apresentadas ao trabalho.

Aos Professores Antônio Jacinto Demuner, Carlos Leomar Zani e à Professora Célia Regina Álvares Maltha, pelas preciosas sugestões apresentadas para o enriquecimento deste trabalho.

Ao Professor Gulab Newandram Jham, pela cessão de seu laboratório para realização de análises cromatográficas.

Ao técnico Antonio Carlos Silva, pela ajuda durante a elaboração dos trabalhos.

Aos colegas de mestrado Cintia Maria Chagas e Adílson Vidal Costa, pela amizade.

E a todos aqueles que, de uma maneira ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

Róbson Ricardo Teixeira, filho de Francisco Teixeira Peron e Maria Terezinha Machado Teixeira Peron, nasceu em 19 de abril de 1969, em Ubá, Minas Gerais.

Em 1992, diplomou-se em Química na Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

De 1988 a 1992, atuou como Professor de Química de Ensino Médio no Sistema Equipe de Ensino, nas cidades de Viçosa, Ubá, Ponte Nova e Visconde do Rio Branco, MG.

De 1993 até a presente data, tem atuado como Professor de Química de Ensino no Sistema Anglo de Ensino, nas cidades de Viçosa, Ubá e Visconde do Rio Branco, MG.

Em 1992, iniciou o Curso de Mestrado em Agroquímica na Universidade Federal de Viçosa, defendendo tese em agosto de 1995.

CONTEÚDO

	Página
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE FIGURAS	x
EXTRATO	xiv
ABSTRACT	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Os pesticidas	1
1.2. Os inseticidas naturais: vantagens e desvantagens de sua utilização	3
1.3. As baratas e os problemas causados ao homem	8
1.4. Justificativa do trabalho	9
2. DADOS BOTÂNICOS, FARMACOLÓGICOS E QUÍMICOS DE <i>Gallesia gorazema</i> Moq.	11
3. MATERIAL E MÉTODOS	15
3.1. Análise qualitativa do extrato etéreo bruto das folhas de <i>Gallesia Gorazema</i>	15

	Página
3.2. Preparo de extratos etéreos a frio de diferentes amostras de folhas de <i>Gallesia gorazema</i> para quantificação de vitamina E	16
3.2.1. Extrato das folhas frescas	16
3.2.2. Extrato das folhas liofilizadas	16
3.2.3. Extrato das folhas secadas em estufas a 50°C por 72 horas	17
3.2.4. Análise quantitativa dos extratos das diferentes amostras de folhas quanto ao teor de vitamina E	17
3.3. Preparo de extratos de cascas para análise por cromatografia em fase gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (sistema CG/EM)	18
3.3.1. Extrato por arraste a vapor das cascas (óleo essencial das cascas)	18
3.3.2. Extrato etéreo a frio das cascas	18
3.4. Testes biológicos com baratas	19
3.4.1. Etapa 1	19
3.4.2. Etapa 2	20
3.4.3. Etapa 3	20
3.4.4. Etapa 4	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1. Extratos etéreos e por arraste a vapor das partes aéreas (folhas e cascas) de <i>Gallesia gorazema</i>	22
4.2. Análise de vitamina E em diferentes tipos de amostras de folhas de <i>Gallesia gorazema</i> por cromatografia em fase gasosa	23
4.3. Composição química dos extratos etéreos das partes aéreas (cascas e folhas) de <i>Gallesia gorazema</i>	31
4.3.1. Constituintes organossulfurados e não-sulfurados identificados nos extratos das partes aéreas (folhas e cascas) de <i>Gallesia gorazema</i>	40
4.3.1.1. Compostos organossulfurados identificados	40
4.3.1.1.1. Dimetilsulfona [18] ^(*)	40
4.3.1.1.2. Metilmetanotiossulfinato [21] ^(*)	45

	Página
4.3.1.1.3. 1,2,4-Tritiolano [29] ^(*)	48
4.3.1.1.4. Compostos de massa molecular 126: trissulfeto de metila [19] e metilmetanotiosulfonato [25] ..	49
4.3.1.1.4.1. Trissulfeto de metila (2,3,4-tritiapentano) [19] ^(*)	51
4.3.1.1.4.2. Metilmetanotiosulfonato [25]	52
4.3.1.1.5. Benzotiazol [37] ^(*)	54
4.3.1.1.6. Substâncias de massa molecular 140: metiltio- metildissulfeto [30] e tiometildimetilsulfona [35] .	56
4.3.1.1.7. Substâncias de massa molecular 156: 1,2,4,5,- tetratiano [45] e 1-metilsulfinil-2,3-ditiabutano [50]	58
4.3.1.1.8. Tetrassulfeto de metila (2,3,4,5-tetratiaexano) [36] ^(*)	61
4.3.1.1.9. Substâncias de massa molecular 172: 2,3,5,6,- tetratiaeptano [41], 2,3,4,6-tetratiaeptano [42] e 1-metilsulfonil-2,3-diatiabutano [52]	65
4.3.1.1.10. Polissulfetos de massa molecular 186: 2,4,5,7-tetratioctano (bis(metiltiometil)dissul- feto), 2,3,5,7-tetratioctano e 2,3,5,6-tetrati- octano	69
4.3.1.1.11. 1-metilsulfinil-2,3,5-tritiaexano [74]	73
4.3.1.1.12. Substâncias de massa molecular 218: 1,4-me- tilsulfinil-2,3-ditiabutano [75], 2,3,4,6,8- pentatianonano [68] ,2,3,5,6,8-pentatianona- no [70] e 2,4,5,6,8-pentatianonano [79]	74
4.3.1.2. Compostos não-sulfurados identificados	79
4.3.1.2.1. Hidroquinona [38] ^(*)	79
4.3.1.2.2. 3-oxo- α -ionol [62] ^(*)	81
4.3.1.2.3. 4-hidroxi-3-metilacetofenona [40] ^(*)	84
4.3.1.2.4. 2,3-diidro-3,5-diidroxi-6-metil-4H-piran-4-ona [31] ^(*)	85
4.3.1.2.5. Álcoois identificados no óleo essencial da cas- ca ^(*)	87
4.4. Resultados dos ensaios biológicos	87
5. CONCLUSÃO	96
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100

LISTA DE TABELAS

		Página
1	Informações quantitativas dos extratos utilizados na análise de vitamina E	27
2	Resultados quantitativos da análise das soluções-padrão de α -tocoferol	28
3	Resultados quantitativos da análise de α -tocoferol nas amostras de folhas	30
4	Resultados obtidos a partir da análise dos extratos das partes aéreas de <i>Gallesia gorazema</i> por CG/EM	36
5	Agregação de baratas <i>Periplaneta americana</i> ^(a) , em um ex-perimento realizado em cubas de vidro, utilizando-se tiras de papel impregnadas e não-impregnadas com compostos voláteis das cascas de <i>Gallesia gorazema</i>	88
6	Agregação de baratas <i>Periplaneta americana</i> ^(a) , em um ex-perimento realizado em placas de Petri, utilizando-se tiras de papel impregnadas e não-impregnadas com compostos voláteis das cascas de <i>Gallesia gorazema</i>	91

	Página
7 Agregação de baratas <i>Periplaneta americana</i> , em um experimento realizado em cubas de vidro, utilizando-se tiras de papel não-impregnadas e impregnadas com o extrato etéreo das cascas de <i>Gallesia gorazema</i>	93
8 Agregação de baratas <i>Periplaneta americana</i> , em um experimento realizado com cascas de <i>Gallesia gorazema</i> e insetos adultos	95

LISTA DE FIGURAS

		Página
1	Resistência de espécies a pesticidas	3
2	Fotografia da espécie vegetal <i>Gallesia gorazema</i>	13
3	Cromatograma do extrato etéreo das folhas frescas de <i>Gallesia gorazema</i> , analisado por CG/EM	25
4	Espectro de massas de α -tocoferol	26
5	Curva de calibração para análise de α -tocoferol por cromatografia em fase gasosa	28
6	Cromatogramas correspondentes às soluções-padrão de α -tocoferol, analisados por cromatografia em fase gasosa ..	29
7	Cromatograma do extrato etéreo das folhas frescas de <i>Galessia gorazema</i> , analisado por cromatografia em fase gasosa	32
8	Cromatograma do extrato etéreo das folhas liofilizadas de <i>Gallesia gorazema</i> , analisado por cromatografia em fase gasosa	33

9	Cromatogramas do extrato etéreo das folhas de <i>Gallesia gorazema</i> , secadas em estufa a 50°C por 72 horas, analisados por cromatografia em fase gasosa	34
10	Cromatograma do extrato etéreo das folhas de <i>Gallesia gorazema</i> , analisado por CG/EM	41
11	Cromatograma do extrato etéreo das cascas de <i>Gallesia gorazema</i> , analisado por CG/EM	42
12	Cromatograma do extrato por arraste a vapor das cascas de <i>Gallesia gorazema</i> , analisado por CG/EM	43
13	Espectro de massas da dimetilsulfona [18]	44
14	Aminoácidos não-protéicos presentes em plantas do gênero <i>Allium</i>	46
15	Espectro de massas de metilmetanotiosulfonato [21]	47
16	Derivados de 1,2,4-tritriolano [29]	48
17	Espectro de massas do 1,2,4-tritriolano [29]	49
18	Espectro de massas do trissulfeto de metila (2,3,4-tritiapentano)	50
19	Espectro de massas do metilmetanotiosulfonato [25]	50
20	Mecanismo proposto para a formação de metilmetanotiosulfonato [25] a partir de metilmetanotiosulfonato [21]	53
21	Espectro de massas do benzotiazol [37]	55
22	Espectro de massas de metiltiometildissulfeto [30]	56
23	Espectro de massas de tiometildimetilsulfona [35]	56
24	Conformação postulada de carbocátions acíclicos contendo o grupo C-S-S-C ⁺	57
25	Espectro de massas do polissulfeto cíclico 1,2,4,5-tetratiano [45]	58

	Página
26 Espectro de massas do sulfóxido 1-metilsulfinil-2,3-ditiabutano [50]	59
27 Espectro de massas do tetrassulfeto de metila (2,3,4,5-tetratiaexano) [36]	61
28 Formação de compostos tioeterocíclicos no óleo essencial de alho	63
29 Mecanismo via radical livre que explica a formação do trissulfeto de alila no óleo essencial de alho	64
30 Espectro de massas do polissulfeto (2,3,5,6-tetratiaeptano) [41]	65
31 Espectro de massas de polissulfeto (2,3,4,6-tetratiaeptano) [42]	66
32 Espectro de massas da sulfona 1-metilsulfonil-2,3-ditiabutano [52]	66
33 Espectro de massas do polissulfeto bis(metiltiometil) dissulfeto (2,4,5,7-tetratioctano) [54]	69
34 Espectro de massas da substância 2,3,5,7-tetratioctano [53]	70
35 Espectro de massas da substância 2,3,5,6-tetratioctano [60]	71
36 Espectro de massas do sulfóxido [74] 1-metilsulfinil-2,3,5-tritiaexano	73
37 Espectro de massas do sulfóxido 1,4-metilsulfinil-2,3-ditiabutano [75]	75
38 Espectro de massas do polissulfeto 2,4,5,6,8-pentatiano-nano [79]	76
39 Espectro de massas do polissulfeto 2,3,5,6,8-pentatiano-nano [70]	77

40	Espectro de massas do polissulfeto 2,3,4,6,8-pentatiano- nano [68]	78
41	Espectro de massas da hidroquinona [38]	80
42	Espectro de massas do 3-oxo- α -ionol identificado no ex- trato etéreo de <i>Gallesia gorazema</i>	82
43	Dois diastereoisômeros 3-oxo- α -ionol glicosídeos isolados do extrato etanólico dos frutos do framboeseiro	83
44	Espectro de massas da 4-hidroxi-3-metilacetofenona	85
45	Espectro de massas da substância 2,3-diidro-3,5 diidroxi-6 metil-4H-piran-4-ona [31] identificada no extrato etéreo das cascas	86
46	Agregação de baratas <i>periplaneta americana</i> (porcenta- gem) sobre tiras de papel não-impregnadas com os compostos voláteis das cascas de <i>Gallesia gorazema</i> , em um experimento realizado em cubas de vidro	89
47	Testes biológicos realizados em cubas de vidro, utilizan- do-se tiras de papel não-impregnadas e impregnadas com os compostos voláteis das cascas de <i>Gallesia gorazema</i> ..	90
48	Agregação de baratas <i>Periplaneta americana</i> (porcenta- gem) sobre tiras de papel não-impregnadas com os compostos voláteis das cascas de <i>Gallesia gorazema</i> , em um experimento realizado em placas de Petri	91
49	Testes biológicos em placas de Petri, utilizando-se tiras de papel não-impregnadas e impregnadas com os compostos voláteis das cascas de <i>Gallesia gorazema</i>	92
50	Agregação de baratas <i>Periplaneta americana</i> (porcenta- gem) sobre tiras de papel não-impregnadas e impregnadas com o extrato etéreo das cascas de <i>Gallesia gorazema</i> , em um experimento realizado em cubas de vidro ..	94
51	<i>Gallesia gorazema</i> e os diversos compostos identificados nos extratos de suas partes aéreas (folhas e cascas)	99

EXTRATO

TEIXEIRA, Róbson Ricardo, M.S., Universidade Federal de Viçosa, junho de 1996. *Estudo da atividade inseticida e dos constituintes voláteis das partes aéreas (folhas e cascas) de **Gallesia gorazema** Moq. por cromatografia em fase gasosa e espectrometria de massas*. Professor Orientador: Luiz Cláudio de Almeida Barbosa. Professores Conselheiros: Antonio Jacinto Demuner e Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.

Gallesia gorazema, da família das fitolacáceas, é uma espécie vegetal que faz parte da imensa flora medicinal brasileira. De grande valor terapêutico, é utilizada, popularmente, para combater os mais diferentes tipos de enfermidades. Além disso, no meio rural acredita-se que suas cascas possuam atividade inseticida contra baratas e repelente contra vários insetos. O presente trabalho teve por meta realizar testes biológicos para averiguar se as cascas apresentavam ou não atividade inseticida e, ou, repelente, bem como analisar a composição química das cascas, objetivando identificar os compostos responsáveis por tais atividades. Os testes biológicos conduzidos em laboratório, com baratas e cascas de *Gallesia gorazema*, evidenciaram que as mesmas são altamente repelentes para tais insetos e não mostraram possuir nenhuma atividade inseticida. Para o propósito de se estudar a composição química das cascas da espécie vegetal, foram preparados extratos etéreo e por arraste a vapor das cascas. Estes extratos foram, então, analisados por cromatografia em fase gasosa e espectrometria de massas (CG/EM). O cromatograma do extrato etéreo

das cascas mostrou a presença de um grande número de compostos, sendo possível a identificação dos organossulfurados 2,3,4-tritriapentano (trissulfeto de metila), metilmetanotiossulfinato, metilmetanotiossulfonato, 1,2,4-tritriolano, metiotiometil dissulfeto, metiltiometil dimetilsulfona, 2,3,4,6-tetratiaeptano, 1-metilsulfonil-2,3-ditiabutano, 2,3,5,7-tetratiaoctano, 2,4,5,7-tetratiaoctano (bis (metiltiometil) dissulfeto), 2,3,5,6-tetratiaoctano, 2,3,4,6,8-pentatianonano, 2,3,5,6,8-pentatianonano, 1,4-dimetilsulfonil-2,3-ditiabutano e 2,4,5,6,8-pentatianonano, além dos compostos não-sulfurados hidroquinona, 4-hidroxi-3-metilacetofenona e 2,3-diidro-3,5-diidroxi-6-metil-4H-piran-4-ona. A análise do óleo essencial das cascas revelou a presença dos organossulfurados 2,3,4-tritriapentano (trissulfeto de metila), metilmetanotiossulfinato, metilmetanotiossulfonato, 1,2,4-tritriolano, metiotiometil dissulfeto, 2,3,4,5-tetratiaexano (tetrassulfeto de metila), 2,3,5,6-tetratioeptano, 2,3,4,6-tetratiaeptano, 1,2,4,5-tetratiano, 2,3,4,6-tetratiaeptano, 1-metilsulfonil-2,3-ditiabutano, 2,3,5,7-tetratiaoctano, 2,4,5,7-tetratiaoctano (bis (metiltiometil) dissulfeto), 2,3,4,6,8-pentatianonano, 2,3,5,6,8-pentatianonano, 1-metilsulfonil-2,3,4-tritriaexano, 1,4-dimetilsulfonil-2,3-ditiabutano e 2,4,5,6,8-pentatianonano. Ainda foi analisado por CG/EM o extrato etéreo das folhas, no qual foi possível identificar os compostos organossulfurados dimetilsulfona, metilmetanotiossulfonato, benzotiazol, 1-metilsulfonil-2,3-ditiabutano e, ainda, os compostos não-sulfurados hidroquinona, 4-hidroxi-3-metilacetofenona, 3-oxo- α -ionol e vitamina E na forma de α -tocoferol. Tendo-se em vista a possibilidade de utilização de *Gallesia gorazema* como uma fonte alternativa de vitamina E, subsequentemente procedeu-se à quantificação do teor desta vitamina, em diferentes tipos de amostras de folhas, por cromatografia em fase gasosa.

ABSTRACT

TEIXEIRA, Robson Ricardo, M.S., Universidade Federal de Viçosa, June of 1996. *Estudo da atividade inseticida e dos constituintes voláteis das partes aéreas (folhas e cascas) de **Gallesia gorazema** moq. Por cromatografia em fase gasosa e espectrometria de massas.* Advisor: Luiz Cláudio de Almeida Barbosa. Committee Members: Antonio Jacinto Demuner e Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.

The present investigation had as a purpose to undertake biological tests to verify if the peels presented or not insecticide and/or repellent activity, as well as to analyze the chemical composition of the peels, aiming to identify the compounds responsible for such activities. The biological tests conducted in laboratory, with cockroaches and peels of *Gallesia gorazema*, proved that the peel is highly repellent to these insects but did not exhibit any insecticide activity. For the purpose of studying the chemical composition of the peels of this plant species, ethereal extracts were prepared as well as extracts by steam carrying treatment of the peels. These extracts were, then, analyzed by gas chromatography and mass spectrometry (GC/ME). The chromatogram of the ethereal extract of the peels showed the presence of a great number of compounds, it being possible to identify the organosulphurated compounds 2,3,4-methyl trisulfide, methylmethanethyosulphonate, 1,2,4-trithiolane, metiothyo methyl disulfide, methylthiomethyl dimethylsulphone, 2,3,4,6-tetrathyoheptane, 1-methylsulphonyl-2,3-dithyobutane, 2,3,5,7-tetrathyo octane, 2,4,5,7-tetrathyo octane (bis(methylthiomethyl)disulfide), 2,3,5,6-tetrathyo octane,

2,3,4,6,8-pentathyononane, 2,3,5,6,8-pentathyononane, 1,4-dimethyl sulphonyl-2,3-dithyobutane and 2,4,5,6,8-pentathyononane, as well as the non sulphur containing compounds hydroquinone, 4-hydroxy-3-methylacetophenone and 1,2-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one. The analysis of the essential oil from the peels has revealed the presence of the organo sulphurated compounds 2,3,4-trithiopentane (methyltrisulfide), methylmethanethyosulphinate, methylmethanethyosulphonate, 1,2,4-trithiolane, methiomethylsulfide, 2,3,4,5-tetrathiohexane (methyltetrasulfide), 2,3,5,6-tetrathioheptane, 2,3,4,6-tetrathioheptane, 1,2,4,5-tetrathione, 2,3,4,6-tetrathioheptane, 1-methylsulphonyl-2,3-dithyobutane, 2,3,5,7-tetrathiotane, 2,4,5,7-tetrathiooctane (bis(methylthiomethyl)disulfide), 2,3,4,6,8-pentathyononane, 2,3,5,6,8-pentathyononane, 1-methylsulphonyl-2,3,4-trithiohexane, 1,4-dimethylsulphonyl-2,3-dithyobutane and 2,4,5,6,8-pentathyononane. Also analyzed by CG/EM was the ethereal extract of the leaves, in which was possible to identify the organo sulphurated compounds dimethylsulphone, methylmethanethyosulphonate, benzothioazol, 1-methylsulphonyl-2,3-dithyobutane and also the non sulphur containing compounds hydroquinone, 4-hydroxy-3-methylacetophenone, 3-oxo- α -ionol and vitamin E in the α -tocoferol form. Contemplating the possibility of using *Gallesia gorazema* as an alternative source of vitamin E, subsequent quantification of this vitamin was also undertaken, in different types of leave samples, by gas chromatography.

1. INTRODUÇÃO

1.1. *Os pesticidas*

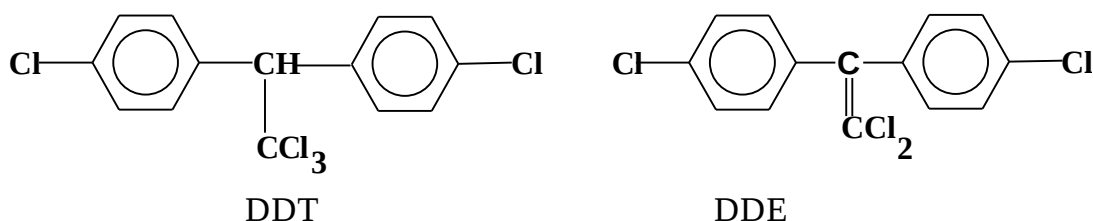
O termo pesticidas refere-se a um grupo de substâncias que podem ser categorizadas quanto às respectivas funções no controle de insetos (inseticidas), de ervas daninhas (herbicidas) e de fungos (fungicidas). Tais compostos são muito importantes para o homem, destacando-se sua atuação no controle de pragas que transmitem doenças e no aumento da produção agrícola, permitindo que um número cada vez maior de pessoas possam se alimentar de modo satisfatório. Estima-se que a população de 10^{18} insetos que povoa o mundo seja responsável pela metade das mortes humanas e pelo consumo ou destruição de um terço da produção agrícola (CAVA et al., 1985).

Na agricultura, as primeiras substâncias utilizadas no combate às pragas e, ou, doenças foram enxofre, compostos de cobre, cianetos e arsenicais. Após o término da Segunda Guerra Mundial, compostos químicos já conhecidos no mundo científico e até usados durante a guerra pelas suas propriedades inseticidas passaram a ser usados na agricultura. Dois exemplos bem conhecidos são DDT (1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano) e BHC (1,2,3,4,5,6-hexaclorocicloexano) (LARA e BATISTA, 1992). Dessa época em diante, o número de pesticidas produzidos e empregados pelo homem é cada vez maior.

Entretanto, mesmo que os pesticidas sejam empregados de maneira adequada, eles podem causar problemas de ordem ecológica ou de saúde pública.

Um problema sério que pode ocorrer, especialmente no caso dos inseticidas, é um desequilíbrio na natureza, favorecendo o aparecimento de novas pragas ou o retorno de outras que estavam sob controle natural satisfatório, na forma de surtos, em razão da eliminação de predadores que, em condições naturais, mantêm as populações de insetos nocivos em níveis economicamente aceitáveis (LARA e BATISTA, 1992).

Outro problema refere-se aos resíduos deixados pelos pesticidas no ambiente. Um exemplo bastante conhecido é o DDT, cujo principal produto de sua decomposição no ambiente é o DDE (1,1-dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)eteno). Este resíduo contribui para a má formação da casca dos ovos de muitos pássaros, inibindo a enzima anidrase carbônica que controla o suprimento de cálcio para a formação da casca. Como consequência, as cascas são frequentemente muito frágeis e não resistem até que ocorra a abertura natural dos ovos. Nos últimos anos a população de águias, falcões e açores caiu drasticamente, e existe a suspeita de que o DDE seja o principal responsável por esse fato (SOLOMONS, 1983).



Ventos e enxurradas podem levar os pesticidas para grandes distâncias em relação ao local onde foram aplicados, causando a morte de peixes, aves, etc. Sabe-se hoje que os tecidos gordurosos dos pinguins da Antártica contêm resíduos de BHC, DDT e outros organoclorados, sendo este apenas um exemplo de como eles podem ser levados à distância de milhares de quilômetros (LARA e BATISTA, 1992).

A resistência que insetos e microrganismos adquirem em relação aos pesticidas é outro problema a ser notado. Por um processo de seleção natural, um genótipo resistente, que inicialmente está com uma baixa frequência numa população, torna-se de ocorrência cada vez mais generalizada, o que faz com que os indivíduos sejam cada vez menos

sensíveis aos pesticidas. O gráfico a seguir (Figura 1) procura ilustrar o que acaba de ser mencionado.

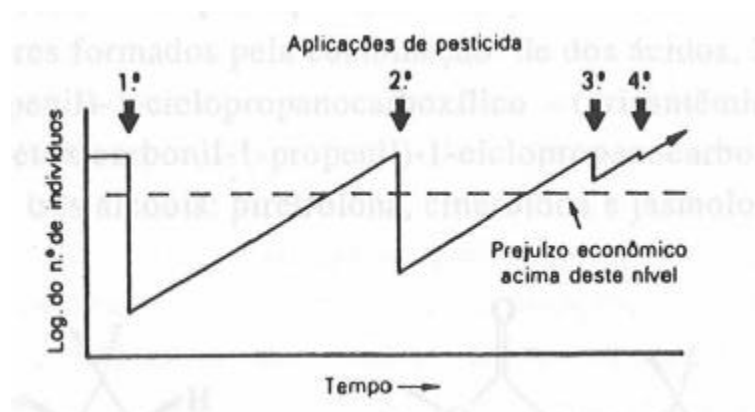


Figura 1 - Resistência de espécies a pesticidas.

Observa-se que a primeira aplicação do pesticida resulta numa alta mortalidade na população de pragas. Aplicações posteriores têm impacto cada vez menor, até que, finalmente, o inseticida não é mais eficaz no controle da praga. Com a resistência crescente, a população de pragas retorna a níveis prejudiciais ainda mais rapidamente. Isso significa que o pesticida deve ser aplicado com frequência cada vez maior (SAMWAYS, 1989).

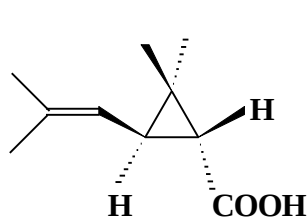
Deve-se ressaltar ainda o problema da toxicidade elevada de muitos pesticidas, como por exemplo os inseticidas organofosforados, que são muito tóxicos para os mamíferos (BENN e McAULIFFE, 1981).

1.2. Os inseticidas naturais: vantagens e desvantagens de sua utilização

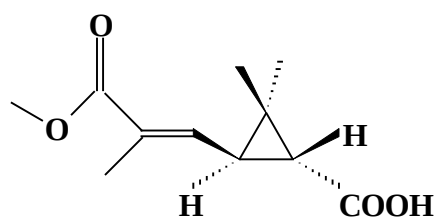
Tendo em vista tantos problemas com os pesticidas, soluções alternativas têm sido buscadas no combate às ervas daninhas, doenças e pragas agrícolas. No caso das últimas, uma saída possível é a utilização de inseticidas naturais. Alguns exemplos interessantes desses tipos de compostos podem ser destacados.

O piretro corresponde a um inseticida natural extraído de algumas plantas pertencentes ao gênero *Chrysanthemum*, família *Compositae*, espécie *cinerariaefolium*. Ele pode ser utilizado para combater insetos caseiros (moscas, percevejos, formigas, traças, mosquitos, etc.), pragas de hortaliças, plantas ornamentais e frutas (pulgões, percevejos, besourinhos, etc.)

e parasitas de animais domésticos (pulgas, piolhos, etc.) (MARICONI, 1983). Os primeiros estudos relativos ao piretro foram feitos de 1910 a 1926 por Stadinger e Ruzicka, sendo seus resultados somente publicados em 1924. O princípio ativo do piretro era constituído pelas piretrinas, ésteres formados pela combinação de dos ácidos, 2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)-1-ciclopropanocarboxílico (crisantêmico) e 2,2-dimetil-3-(2-metoxycarbonil-1-propenil)-1-ciclopropanocarboxílico (ácido pirétrico), com três álcoois: piretrolona, cinerolona e jasmolona.

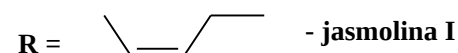
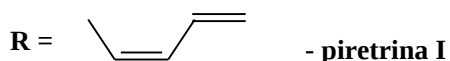
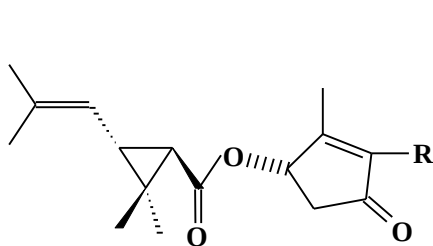


Ácido crisantêmico

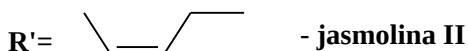
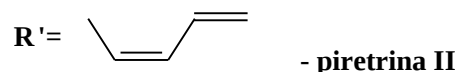
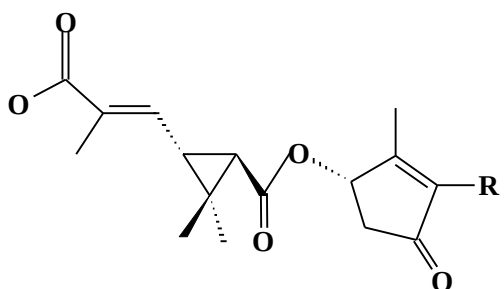


Ácido pirétrico

Os ésteres do ácido crisantêmico são chamados de piretrina I (a mais ativa das piretrinas naturais), cinerina I e jasmolina I, sendo coletivamente chamados de piretrinas I; e os ésteres do ácido pirétrico são chamados de piretrina II, cinerina II e jasmolina II, e conjuntamente são denominados piretrinas II (KASCHERES e CUNHA, 1989).



Estrutura das piretrinas I

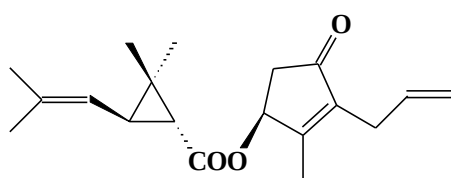


Estrutura das piretrinas II

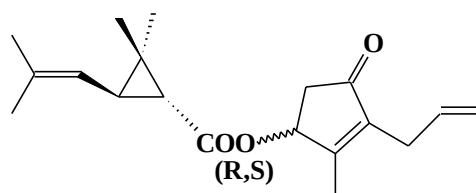
Muito embora existam disponíveis muitos inseticidas sintéticos, o uso do piretro tem aumentado muito, destacando-se como causas desse fato a sua baixa toxidez para mamíferos, aliada a sua alta atividade inseticida e rápida ação (alguns segundos) contra insetos voadores. Uma importante vantagem do piretro é o fato de os seus constituintes não serem persistentes e não deixarem resíduos tóxicos, ao contrário dos inseticidas sintéticos organoclorados, organofosforados e carbamatos (KASCHERES e CUNHA, 1989).

Apesar das muitas vantagens que o piretro apresenta, existem algumas desvantagens que dificultam sua utilização, destacando-se o seu custo elevado, a dificuldade de conservação de extratos e a instabilidade na presença do ar e da luz. Estas condições respondem pelas desvantagens no uso do controle agrícola (KASCHERES e CUNHA, 1989).

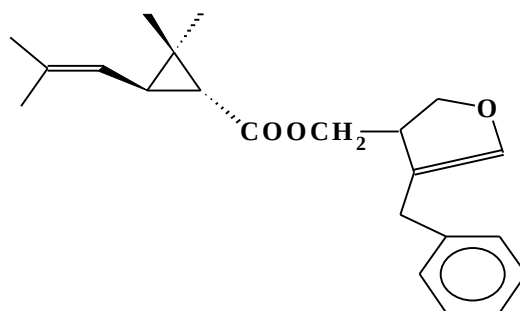
Após a descoberta dos constituintes ativos do piretro, buscou-se a síntese de novos piretróides, fazendo-se diversas modificações em suas estruturas, no sentido de potencializar sua atividade inseticida. Foram descobertos novos compostos com atividade superior aos piretróides naturais. Citam-se como exemplo a aletrina, bioaletrina e bioresmetrina, sendo a aletrina o primeiro piretróide sintético produzido comercialmente. Entretanto, o problema da estabilidade destes novos compostos em frente da luz continuava.



Aletrina



Bioaletrina

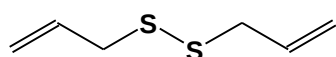


Bioresmetrina

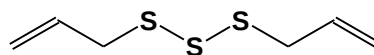
Esta situação, porém, modificou-se no princípio da década de 70, com a síntese de novos piretróides, altamente ativos e também fotoestáveis, possibilitando o uso desses inseticidas até mesmo na agricultura (KASCHERES e CUNHA, 1989).

O uso dos inseticidas piretróides tem aumentado, e, em 1987, eles já correspondiam a 25% do total dos inseticidas empregados (COMBRIE, 1989). Deve-se salientar ainda que os piretróides estão entre os inseticidas mais potentes e seguros conhecidos até hoje.

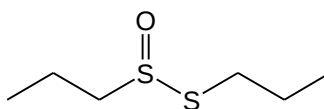
Exemplos interessantes de compostos naturais com propriedades de repelência e inseticida são encontrados no gênero *Allium*. As espécies deste gênero, destacando-se como seus principais representantes o alho, a cebola e a cebolinha, apresentam como característica comum a presença de diversos compostos voláteis organossulfurados, que são responsáveis pelo sabor e aroma típicos das plantas deste gênero. Alguns desses compostos sulfurados apresentam propriedades inseticidas ou repulsivas para algumas espécies. Propilpropanotiosulfinato é repelente para *Ephestia kuehniella*¹. Dialildissulfeto e dialiltrissulfeto, presentes no óleo essencial de alho, são tóxicos para mosquitos e larvas de insetos em doses de 2 ppm e são repelentes para *Ixodes ricinus*². Dialildissulfeto tem ainda sido empregado para espantar pássaros que danificam várias culturas (BLOCK, 1992).



Dialildissulfeto



Dialiltrissulfeto



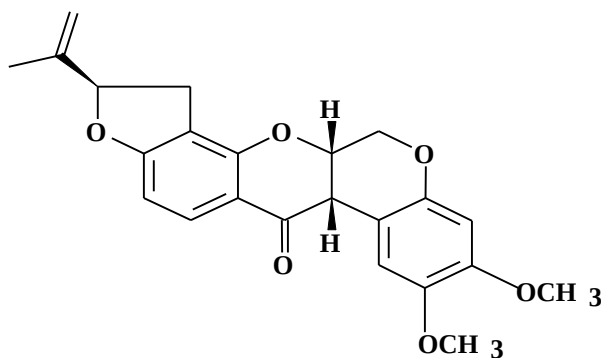
Propilpropanotiosulfinato

Os isoflavonóides são compostos que ocorrem mais comumente nas plantas da família *Leguminosae* (MANN, 1987). Um exemplo interessante desta classe de compostos é a rotenona, um produto natural com propriedades inseticidas que vem sendo utilizado desde o homem

¹ *Ephestia kuehniella*: Corresponde a uma mariposa com 22 a 25 mm de envergadura. Tal inseto é uma praga de produtos armazenados, principalmente farinha de cereais, produtos agrícolas secos e até mesmo carne (STORER et al., 1977).

² *Ixodes ricinus*: Uma espécie de carrapato, com escudo dorsal, medindo de 3 a 10 mm, sendo parasita de vários tipos de mamíferos e vetor do vírus da encefalite (BERTELS, 1956).

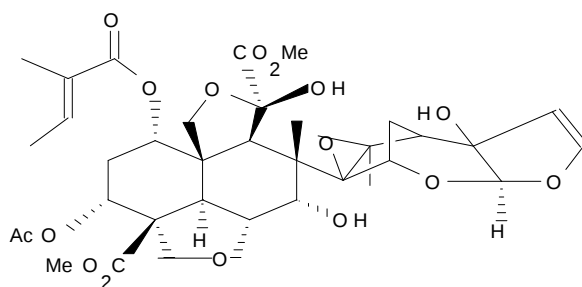
primitivo, com o propósito de “envenenar” peixes, para serem posteriormente consumidos (MANN, 1987; MANN et al., 1994).



Rotenona

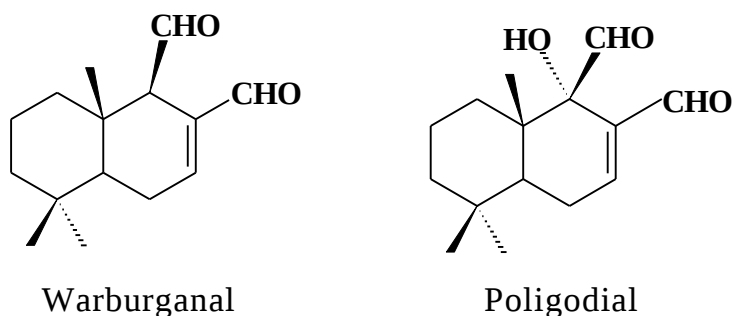
A rotenona e outros rotenóides são encontrados em grande número de plantas pertencentes aos gêneros *Tephrosia*, *Derris*, *Lonchocarpus*, *Milletia*, *Mudulea*, *Stapholobus* e *Pachyrhizus*. Entre as pragas que podem ser combatidas com a rotenona citam-se pulgões, algumas espécies de ácaro, pequenas lagartas, pulgas e piolhos. Em alguns países, o consumo de rotenona é muito grande, particularmente no combate às pragas que atacam hortaliças, pelo fato de ela se decompor rapidamente quando exposta à luz e ao ar e ainda não deixar resíduos tóxicos. Este inseticida, porém, age lentamente: os insetos morrem depois de decorridos alguns dias (MARICONI, 1983).

Como um último exemplo de substância natural com propriedade inseticida, menciona-se o composto azadiractina. Isolado de *Azadirachta indica*, este tetranortriterpeno altamente oxigenado apresenta intensa atividade antialimentar (antifeedant) contra insetos (KOSKINEN, 1993). Muito embora o composto tenha sido isolado em 1968, sua estrutura só foi definitivamente elucidada em 1985.



Azadiractina

Outros dois exemplos de substâncias naturais com o mesmo tipo de atividade são o poligodial e o warburganal (COMBRIE, 1989).



Não se pode negar a dependência do homem com relação ao uso dos inseticidas, nem os benefícios decorrentes de sua utilização. Torna-se até mesmo difícil imaginar a eliminação dos mesmos. No entanto, não podem ser esquecidos os diversos problemas causados pela utilização de inseticidas sintéticos, como os organoclorados, organofosforados e carbamatos. Existe uma tendência de se buscarem novos inseticidas que possuam o máximo de efeitos específicos contra os insetos e que sejam biodegradáveis, causando menos problemas ao homem e ao ambiente. Nesse caso, os inseticidas naturais despontam como uma solução alternativa. Problemas associados com esta classe de inseticidas, como por exemplo estabilidade dos compostos e custo elevado, podem ser solucionados por meio da síntese de análogos. Em vista das diversas vantagens resultantes da utilização de inseticidas naturais e seus análogos sintéticos, a pesquisa neste campo da química orgânica torna-se cada vez mais necessária.

1.3. As baratas e os problemas causados ao homem

A ordem *Blattariae* possui como representante as baratas. São insetos terrestres, havendo algumas espécies aquáticas ou semi-aquáticas. As fêmeas efetuam a postura de cápsulas especiais, denominadas ootecas, em cujo interior estão os ovos. As ootecas são deixadas em locais abrigados, nas paredes e nos muros. Desde que nascem, as baratinhas são semelhantes ao adulto; à medida que crescem trocam de casca (ecdise); surgem as asas, as quais também vão crescendo. Efetuando a última ecdise, o inseto torna-se adulto.

As baratas podem ser divididas em “domésticas” e “do mato”. As últimas são encontradas no solo, sob pedras, etc. As espécies mais importantes são as que infestam os lares e outros domicílios, e que foram levadas a todas as regiões pelas bagagens transportadas pelos navios. Tanto as espécies silvestres como as das habitações em geral têm hábitos noturnos; de modo geral, são onívoras. Há baratas predadoras que se alimentam de outros insetos.

Do ponto de vista agrícola, as baratas são muito pouco importantes. Do ponto de vista econômico, a importância é muito grande, pois, encontrando ambiente favorável, as baratas domésticas invadem galpões, armazéns, silos e lares, principalmente as cozinhas e despensas. Além de devorarem alimentos, estes ficam estragados e impregnados de um cheiro desagradável. Livros também são danificados, principalmente se as capas são grudadas por certas colas especiais apreciadas pelos insetos. A espécie mais comum, a barata americana *Periplaneta americana*, vem às vezes ao rosto das pessoas adormecidas, para comer detritos alimentares que ali ficaram.

Acredita-se que as baratas tenham papel importante na transmissão de bactérias e protozoários; entretanto, se elas contaminam os alimentos com tais microrganismos, ainda não se sabe (MARICONI, 1983). Em virtude dos problemas causados por tais insetos, seu combate é desejável.

1.4. Justificativa do trabalho

A química dos produtos naturais tem se tornado cada vez mais importante para o homem, que tem conseguido isolar, principalmente de plantas, diversas substâncias com as mais variadas atividades, tais como farmacológica, inseticida, herbicida, etc.

No meio rural acredita-se, segundo Souza (1993)³, que as cascas de *Gallesia gorazema*, quando colocadas em paióis, silos, etc., são ingeridas por baratas que comumente habitam esses locais, causando sua morte. Outras informações populares obtidas no meio rural salientam o uso de cascas dessa planta para afugentar pulgas e outros insetos caseiros.

Em vista dessas informações, vislumbrou-se a possibilidade de se isolar desta planta uma ou mais substâncias com atividade baraticida e, ou, repelente para insetos.

³ Informação pessoal do Prof. Dr. Agostinho Lopes de Souza, do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa.

Uma análise preliminar do extrato etéreo bruto das *Gallesia gorazema* por CG/EM revelou a presença de vitamina E, na forma de α -tocoferol. Uma vez que *Gallesia gorazema* produz grande massa foliar e é amplamente utilizada em reflorestamentos, ela poderia ser utilizada também como uma fonte alternativa dessa vitamina, dependendo do teor da substância em suas folhas. Este foi outro fator que motivou a realização do presente trabalho.

2. DADOS BOTÂNICOS, FARMACOLÓGICOS E QUÍMICOS DE *Gallesia gorazema* Moq.

Divisão: Angiospermae.

Classe: Dicotiledoneae.

Ordem: Centrospermae.

Família: Phytolaccaceae.

Nome Científico: *Gallesia gorazema* (Vell.) Moq.

Nomes vulgares: Árvore d'alho, catinga-de-gambá, gorazema, ibirarema, pau-d'alho-verdadeiro, pau-de-mau-cheiro, pau-fedorento, ubirarema (CORRÊA, 1984), gororema, gorarema, guararema (INOUE et al., 1984), ivirarema, jandiparana, jandiparanduba, ubaeté, ibiracema (TAVARES, 1959), “arbol-de-ajó”, na Bolívia, e “Garlic Wood”, no comércio internacional (MAINIERI e CHIMELO, 1989).

Sinonímia: *Crataeva gorarema* Vell., *Gallesia scorododendrun* Casar, *Sequiera alliacea*, *Gallesia guararema* (CORRÊA, 1984; BALBACH, s.d.; Index Kewensis).

Habitat: A espécie é encontrada principalmente no estados de São Paulo (em maior concentração no Vale do Ribeira) e Paraná (Florestas Latifoliadas e subtropicais do Estado). Ocorre ainda no Espírito Santo, Rio de Janeiro, na Amazônia e na República do Peru (INOUE et al., 1984; CORRÊA, 1984; MAINIERI e CHIMELO, 1989).

Local de Coleta: Horto Botânico da Universidade Federal de Viçosa.

Características Morfológicas: *Gallesia gorazema* é uma árvore muito grande e ramosa, de caule até 38 metros de altura e 3 metros de

diâmetro máximo, tortuoso, ramificado, contorcido e freqüentemente oco, com sapopemas bem desenvolvidas na base. Casca escura e rugosa, com galhos fortes e grossos, ramos finos, estriados longitudinalmente, um pouco angulosos, revestidos de epiderme parda ou castanha com numerosas lenticelas amarelo-laranja. Suas folhas são simples, alternadas, aproximadas, pecioladas (pecíolo de 4 cm, caniculado, anguloso e glabro), penínérveas, ovais ou elípticas, acuminadas no ápice e agudas na base, até 14 cm de comprimento e 6 cm de largura, coriáceas, rígidas, saliente-reticulado-nervadas e pelúcido punctudas na página inferior, verde-escuras e vernicosas. As flores são pequenas, esverdeadas ou alvo-cremes, dispostas em panículas terminais áfilas, floribundas, com ramos numerosos, flexuosos, angulosos, pubescente-tomentosos, brácteas ovadas, pequenas, agudas. Fruto núcula samariforme, com asa acenaciforme contendo uma semente comprida verticalmente, orbicular, com albúmen farináceo, medindo ao todo cerca de 3 cm de comprimento. A planta apresenta odor aliáceo intenso, peculiar a todas as suas partes, motivo pelo qual os índios batizaram-na de guararema, que significa madeira mal cheirosa (CORRÊA, 1984; INOUE et al., 1984; LECOINTE, 1947; TAVARES, 1959, Boletim de Agricultura, 1933). A Figura 2 contém uma fotografia da espécie vegetal *Gallesia gorazema*.

Ciclo Vegetativo: Segundo TAVARES (1959), a floração se dá entre fevereiro e maio, não ocorrendo, ao que tudo indica, em anos seguidos. No entanto, quando a mesma ocorre, verifica-se intensa frutificação (INOUE et al., 1984).

Descrição do uso popular: A espécie possui um grande emprego popular, particularmente pelas pessoas interioranas mais antigas, para o tratamento das mais variadas enfermidades. Pode-se citar sua utilização como antiespasmódico, anti-helmíntico, antigonorreico, anti-hemorradário e vermífugo; contra reumatismo, afecções dartoas, hidropsia, tumores e tosses nervosas; no tratamento externo da orquite, de doenças das vias respiratórias e abscessos; para baixar a febre e ainda contra as afecções histéricas e as convulsões (CORRÊA, 1984; INOUE et al., 1984; LECOINTE, 1947; BALBACH, s.d.; BOLETIM DE AGRICULTURA, 1933). Sua madeira tem aplicação generalizada, para obtenção de tábuas e sarrafos que podem ser utilizados em cibramento, construções temporárias e em caixotarias e embalagens leves (MAINIERI e CHIMELO, 1989). Além disso, no meio rural acredita-se que as cascas da espécie atraem baratas, sendo ingeridas pelos insetos, levando à morte dos mesmos; é também



Figura 2 - Fotografia da espécie vegetal *Galesia gorazema*.

utilizada para afugentar pulgas e outros insetos (Souza, 1995, informação pessoal).

Constituintes químicos: A literatura consultada (Chemical Abstrat, 1926-1994) revelou que quase nenhum estudo químico relativo ao gênero *Gallesia* foi realizado. Um dos poucos estudos que se conhece refere-se à análise da composição química do óleo essencial das folhas de *Gallesia integrifolia*. Nele, ocorrem pelo menos 47 componentes, entre os quais foram identificados apenas ácido palmítico, sulfeto de metila, metiltiometildissulfeto e bis(metiltiometil)dissulfeto (AKISUE et al., 1984).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. *Análise qualitativa do extrato etéreo bruto das folhas de **Gallesia gorazema***

Amostras de folhas de *Gallesia gorazema* coletadas no Horto Botânico da Universidade Federal de Viçosa (cerca de 5,0 gramas de folhas) foram trituradas em liquidificador e a seguir extraídas com 100,0 mL de éter dietílico por 24 horas. Após este tempo, o extrato foi secado com quantidade suficiente de sulfato de magnésio, filtrado e concentrado em evaporador rotativo. Obteve-se um óleo de coloração verde intensa, que foi então submetido a uma análise qualitativa por CG/EM. As condições utilizadas durante a análise são descritas a seguir.

- **Coluna:** SE 30 0,25 mm x 25 m.
- **Temperatura do injetor:** 200°C.
- **Temperatura do detector:** 230°C.
- **Aquecimento:** 80°C/5°C/min. até 210°C.
- **Gás de arraste:** H₂ = 0,8 ml/min.

3.2. *Preparo de extratos etéreos a frio de diferentes amostras de folhas de **Gallesia gorazema** para quantificação de vitamina E*

3.2.1. *Extrato das folhas frescas*

Amostras de folhas frescas foram coletadas no Horto Botânico da Universidade Federal de Viçosa e em seguida trituradas em liquidificador. Três porções das folhas trituradas, cada uma delas pesando cerca de 5,0 g, foram transferidas para balões de fundo chato de 250 mL e misturadas com 100,0 mL de éter dietílico. Os sistemas foram mantidos sob agitação magnética durante 24 horas. Decorrido este tempo, adicionou-se quantidade suficiente de sulfato de magnésio para secagem do extrato, filtrando-se toda a mistura posteriormente. A solução resultante foi concentrada em evaporador rotativo sob baixa pressão, à temperatura de 30 °C, resultando num óleo de coloração verde escura intensa (extrato bruto). Este óleo foi passado através de uma pequena coluna de sílica, eluída com 50,0 mL de uma mistura de hexano/acetato de etila (10:1). Este procedimento conseguiu reter no topo da coluna a grande quantidade de clorofila contida no extrato. O material resultante dessa operação, isento de clorofila, apresentou coloração amarelada. Após completa remoção do solvente em evaporador rotativo, o sólido resultante foi dissolvido em 0,5 mL de éter dietílico. Para quantificação do teor de vitamina E nas folhas frescas, por cromatografia em fase gasosa, foram utilizados 2 µL desta última solução.

3.2.2. *Extrato das folhas liofilizadas*

Após coleta no Horto Botânico da UFV, três amostras de folhas frescas, previamente pesadas e cada uma contendo cerca de 5,0 gramas, foram acondicionadas em congelador por 72 horas. A seguir, as amostras foram submetidas ao processo de liofilização, até a remoção completa da água das folhas. Posteriormente, as amostras de folhas, já liofilizadas, foram devidamente trituradas e extraídas com 100,0 mL de éter dietílico. A partir deste ponto, os mesmos procedimentos utilizados no preparo do extrato etéreo das folhas frescas para análise por cromatografia em fase gasosa foram repetidos para as amostras de folhas liofilizadas.

3.2.3. Extrato das folhas secadas em estufa a 50°C por 72 horas

Após coleta no Horto Botânico da UFV, três amostras de folhas frescas, previamente pesadas e cada um contendo cerca de 5,0 gramas, foram submetidas à secagem em estufa à temperatura de 50 °C, durante 72 horas. Decorrido este período, as amostras foram trituradas e extraídas com 100,0 mL de éter dietílico durante 24 horas. Novamente, os mesmos procedimentos utilizados para o preparo dos extratos etéreos de folhas frescas e liofilizadas para quantificação de vitamina E por cromatografia em fase gasosa foram repetidos no preparo dos extratos etéreos das amostras de folhas secas.

3.2.4. Análise quantitativa dos extratos das diferentes amostras de folhas quanto ao teor de vitamina E

A análise quantitativa de vitamina E nas amostras de folhas de *Gallesia gorazema* foi realizada pelo método da curva de calibração (LANÇAS, 1993). Diferentes soluções-padrão de α -tocoferol, de diferentes concentrações, foram preparadas e analisadas por cromatografia em fase gasosa.

As condições utilizadas durante as análises cromatográficas dos extratos etéreos das diferentes amostras de folhas e das soluções-padrão foram as seguintes:

- **Instrumento:** CG-37 - CG Instrumentos Científicos Ltda.
- **Coluna:** OV-17 (50% difenil + 50% dimetil siloxano) empacotada; média polaridade.
- **Dimensões da coluna:** 2 mm x 2 m.
- **Suporte:** Chromosorb.
- **Temperatura do injetor:** 286 °C.
- **Temperatura do detector:** 261 °C.
- **Programação de temperatura:** de 100 - 330 °C.
- **Velocidade de aquecimento:** 8 °C/minuto.
- **Fluxo de nitrogênio:** 30 mL/minuto.
- **Fluxo de hidrogênio:** 30 mL/minuto.
- **Fluxo de ar:** 300 mL/minuto.
- **Detector:** Ionização de chama (FID).
- **Gás de Arraste:** nitrogênio.

- **Velocidade do papel:** 8 mm/min.

3.3. *Preparo de extratos de cascas para análise por cromatografia em fase gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (sistema CG/EM)*

3.3.1. *Extrato por arraste a vapor das cascas (óleo essencial das cascas)*

Para o preparo do óleo essencial das cascas, tomaram-se 40,05 gramas de amostras de cascas, também coletadas no Horto Botânico da Universidade Federal de Viçosa, que foram devidamente trituradas e a seguir misturadas com cerca de 200,0 mL de água destilada. Diversas alíquotas de extrato aquoso foram coletadas e reunidas até perfazerem um total de 1 litro. Em seguida, procedeu-se à extração da fase aquosa com diclorometano (3 x 150 mL). Após extração, procedeu-se à concentração da fase orgânica em evaporador rotativo sob baixa pressão, até a eliminação completa do solvente. O extrato assim obtido foi submetido a análise por CG/EM.

3.3.2. *Extrato etéreo a frio das cascas*

Um procedimento similar àquele realizado para o preparo de extratos etéreos a frio das diferentes amostras de folhas foi utilizado para o preparo do extrato etéreo das cascas. As amostras de cascas foram trituradas e extraídas, sob agitação magnética, com cerca de 300,0 mL de éter dietílico. Após extração, secagem, filtração e concentração do extrato, em evaporador rotativo, a 30 °C, obteve-se um extrato oleoso, que apresentou intensa coloração esverdeada. A partir deste ponto, os demais procedimentos descritos no item 2.2, para o preparo dos extratos de folhas, novamente foram repetidos até a obtenção final do extrato etéreo das cascas para análise por CG/EM.

Para uma análise mais completa da composição química do extrato etéreo das folhas frescas, preparou-se um novo extrato, segundo metodologia mencionada no item 3.2.1, que foi então submetido a uma nova análise por CG/EM. As condições utilizadas para as análises dos extratos das cascas e para a análise do extrato etéreo das folhas foram as seguintes:

Instrumento - Espectrômetro de massas HP MSD5972, acoplado a um cromatógrafo a gás HP5890 e possuindo o software HPG1034GMS Chemstation.

Fonte de Íon: 176 °C.

Energia do feixe eletrônico: 70 eV

Modo do impacto eletrônico: Faixa de massas de 33-400 μ , a velocidade de 1,9 varredura por segundo.

Coluna: SGE BPX 5 - 50 m (95% dimetil siloxano + 5% fenil); apolar. Espessura do filme: 0,5 μ m:

d.i.0,25 mm.

d.e.0,43 mm.

Condições:

Coluna:

Temperatura inicial: 60 °C, durante cinco minutos.

Velocidade de aquecimento: 4 °C/min.

Temperatura final: 250 °C durante 20 minutos.

3.4. Testes biológicos com baratas

Com o propósito de averiguar se as cascas da espécie vegetal *Gallesia gorazema* apresentavam ou não atividade inseticida contra baratas, foram realizados testes biológicos, que foram divididos em quatro etapas, descritas a seguir.

3.4.1. Etapa 1

Inicialmente, foram empregadas cubas de vidro de dimensões 12 cm x 25 cm x 15 cm, dotadas de tampa de vidro. No interior da cuba, em uma de suas extremidades, foram colocadas duas tiras de papel de filtro de 3 cm x 9 cm, contendo quatro dobraduras (em forma de “w”), e, na extremidade oposta, duas outras tiras, que foram deixadas em contato, dentro de um frasco de vidro fechado, com cascas de *Gallesia gorazema* por cinco minutos. Essas tiras de papel ficaram impregnadas com o forte odor aliáceo exalado pelas cascas. Em seguida, doze baratas em estágio de ninfa foram colocadas no centro da cuba de vidro, sendo a mesma imediatamente tampada e, a seguir, recoberta com um pano negro. Observações foram realizadas em intervalos de cinco minutos, durante

30 minutos, e foi anotado o número de baratas que se agregaram em cada tira de papel. O experimento foi realizado em quadruplicata.

3.4.2. *Etapa 2*

Numa segunda etapa dos testes, utilizou-se o extrato etéreo das cascas. Para o preparo deste extrato, foram pesados 10,08 gramas de cascas que foram extraídas com 100,0 mL de éter dietílico destilado. O sistema foi mantido sob agitação magnética durante 24 horas. Duas tiras de papel de filtro, de dimensões idênticas às que foram citadas no experimento 1, foram mergulhadas diretamente no extrato etéreo. Após volatilização do solvente, as tiras impregnadas com o extrato foram colocadas no interior de uma cuba de vidro, juntamente com duas outras não-impregnadas, em extremidades opostas. Novamente, baratas em estágio de ninfa, num total de quinze insetos, foram soltas no centro da cuba, sendo esta rapidamente tampada e recoberta com pano negro. Novas observações foram feitas em intervalos de tempo de cinco minutos, durante 30 minutos, tomando-se nota do número de baratas agregadas em cada tira de papel. Esta etapa também foi feita em quadruplicata.

3.4.3. *Etapa 3*

Na terceira etapa dos testes biológicos, foi colocada no interior de uma placa de Petri uma tira de papel de filtro impregnada com o odor aliáceo das cascas (esta tira foi deixada em contato com as cascas, dentro de um frasco de vidro fechado, por cinco minutos), juntamente com outra tira não impregnada, opostas entre si. Dezoito baratas em estágio de ninfa foram soltas no centro da placa de Petri. O recipiente foi rapidamente tampado e recoberto com um pano negro. Observações foram feitas a cada cinco minutos, durante 30 minutos. Também anotou-se o número de baratas agregadas sobre cada tira de papel após cada observação. Novamente, o experimento referente a esta etapa foi feito em quadruplicata.

3.4.4. Etapa 4

Insetos adultos foram utilizados na quarta etapa dos ensaios. Neste caso, utilizou-se uma caixa de papelão de dimensões 1 m x 1 m x 30 cm, também dotada de tampa de vidro. Em cada canto da caixa, foi colocada uma caixa menor de dimensões 7 cm x 7 cm x 30 cm; essas caixinhas eram abertas em sua parte superior, permitindo que seu interior fosse observado, e dotadas de uma fenda na parte inferior, através da qual as baratas poderiam penetrar. Em duas dessas caixas menores, opostas diagonalmente, foram colocadas cascas de *Gallesia gorazema* e, a seguir, vinte e oito insetos adultos foram soltos no centro da caixa maior, sendo a mesma rapidamente tampada e também coberta com um pano negro. Observações foram feitas em intervalos de 10 minutos, durante 30 minutos, tomando-se o cuidado de anotar o número de insetos no interior de cada caixinha após cada observação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. *Extratos etéreos e por arraste a vapor das partes aéreas (folhas e cascas) de **Gallesia gorazema***

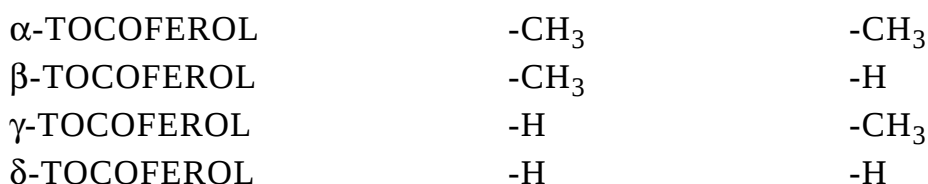
Extratos etéreos das folhas e cascas e, ainda, o extrato por arraste a vapor das cascas de *Gallesia gorazema* foram preparados, objetivando o estudo da composição química dos mesmos. O preparo de dois tipos de extratos das cascas tinha por objetivo verificar se a composição dos mesmos seria alterada em função do tipo de tratamento a que as amostras de cascas foram submetidas durante o preparo dos extratos.

Para o preparo do extrato por arraste a vapor das cascas, 40,05 g de amostra foram devidamente triturados e, em seguida, extraídos com cerca de 200,0 mL de água. Seguindo-se o procedimento descrito no item 3.2.1, obteve-se 1,28 grama de óleo essencial (3,20%). O óleo produzido apresentou coloração vermelho-alaranjada e odor bastante irritante.

Com relação aos extratos etéreos, observou-se que para uma amostra de casca de 80,80 gramas foram obtidos 5,03 gramas de um óleo com coloração esverdeada intensa, o que corresponde a 6,23% de extrato. Os resultados relativos às quantidades obtidas de extratos etéreos das diferentes amostras de folhas serão apresentados no item 4.2.

Segundo CORRÊA (1984), o extrato etéreo das folhas de *Gallesia gorazema* já foi bastante usado em xaropes ou em pílulas, contra as afecções histéricas e as convulsões, evidenciando uma aplicação medicinal da espécie, entre tantas outras já citadas anteriormente.

Os tocoferóis correspondem a um grupo de derivados 6-hidroxicromano, possuindo uma cadeia lateral fitil. Variações no grau de metilação do núcleo cromano produzem os membros α , β , γ e δ da série dos tocoferóis.



Sintomas característicos da deficiência de vitamina E variam com a espécie animal. Em ratas adultas, há queda na taxa de reprodução. Elas podem ficar prenhes, mas os fetos morrem durante a gestação e são absorvidos pelo útero. No rato macho, o tecido germinativo degenera. Em coelhos e cobaias, ocorre distrofia muscular aguda; em frangos ocorrem anormalidades vasculares. No homem, nenhuma síndrome de deficiência de vitamina E foi detectada (CONN e STUMPF, 1980). Nos Estados Unidos, preparados desta vitamina são muito populares por causa de uma alegada associação com a manutenção da potência sexual, porém existem poucas evidências que suportam esta suposição (MANN, 1987).

23

destrutivo do oxigênio sobre os lipídeos das membranas celulares (atividade antioxidante) (LEHNINGER, 1991).

A mais importante fonte de vitamina E em dietas são os óleos das sementes de plantas (50 - 200 mg por 100 gramas). Muitos outros tecidos animais contêm menos do que 0,5 mg por 100 g. Os tocoferóis também são encontrados em gorduras animais (COULTAT, 1984).

No mundo moderno, a soja é a principal matéria-prima de onde se extrai vitamina E. O óleo bruto de soja, obtido a partir da farinha de soja via extração com solventes orgânicos, contém muitos compostos de interesse comercial, entre eles tocoferóis, os quais são removidos do óleo bruto na etapa de desodorização, por meio da destilação, com a finalidade de se produzir óleo incolor, neutro e sem odor forte (chamado destilado de alto valor comercial) (WOERFEL, 1981). Neste destilado, a composição média de tocoferóis é de 9,0 - 14,7%, sendo 1,7-3,7% (α -tocoferol), 5,6 - 8,9% (β -tocoferol + γ -tocoferol) e 1,7 - 3,3% (δ -tocoferol) (SLOVER et al., 1983).

Conforme comentado anteriormente, uma das metas deste trabalho consistiu na quantificação do teor de vitamina E em diferentes tipos de amostras de folhas. Esse composto foi identificado por CG/EM como um dos constituintes do extrato etéreo das folhas de *Gallesia gorazema*. Na Figura 3 é apresentado o cromatograma correspondente à análise mencionada.

Neste cromatograma (Figura 3), o pico com tempo de retenção de 32,15 minutos refere-se ao α -tocoferol. Sua identificação foi feita com base na análise de seu espectro de massas (Figura 4) e na comparação do mesmo com o espectro-padrão do α -tocoferol contido na biblioteca de dados do software. A interpretação para os principais picos observados no espectro de massas da Figura 4 é apresentada a seguir.

Uma vez que *Gallesia gorazema* produz grande quantidade de folhas e apresenta rápido crescimento, sendo por isso utilizada para arborização de grandes parques ou jardins e até mesmo em reflorestamento (TAVARES, 1959), ela poderia vir a ser utilizada como uma fonte alternativa de vitamina E, dependendo do teor deste composto na espécie. Tendo-se em vista esta possibilidade, extratos etéreos de diferentes amostras de folhas foram preparados e submetidos à análise por cromatografia em fase gasosa, para quantificação do teor de α -tocoferol.

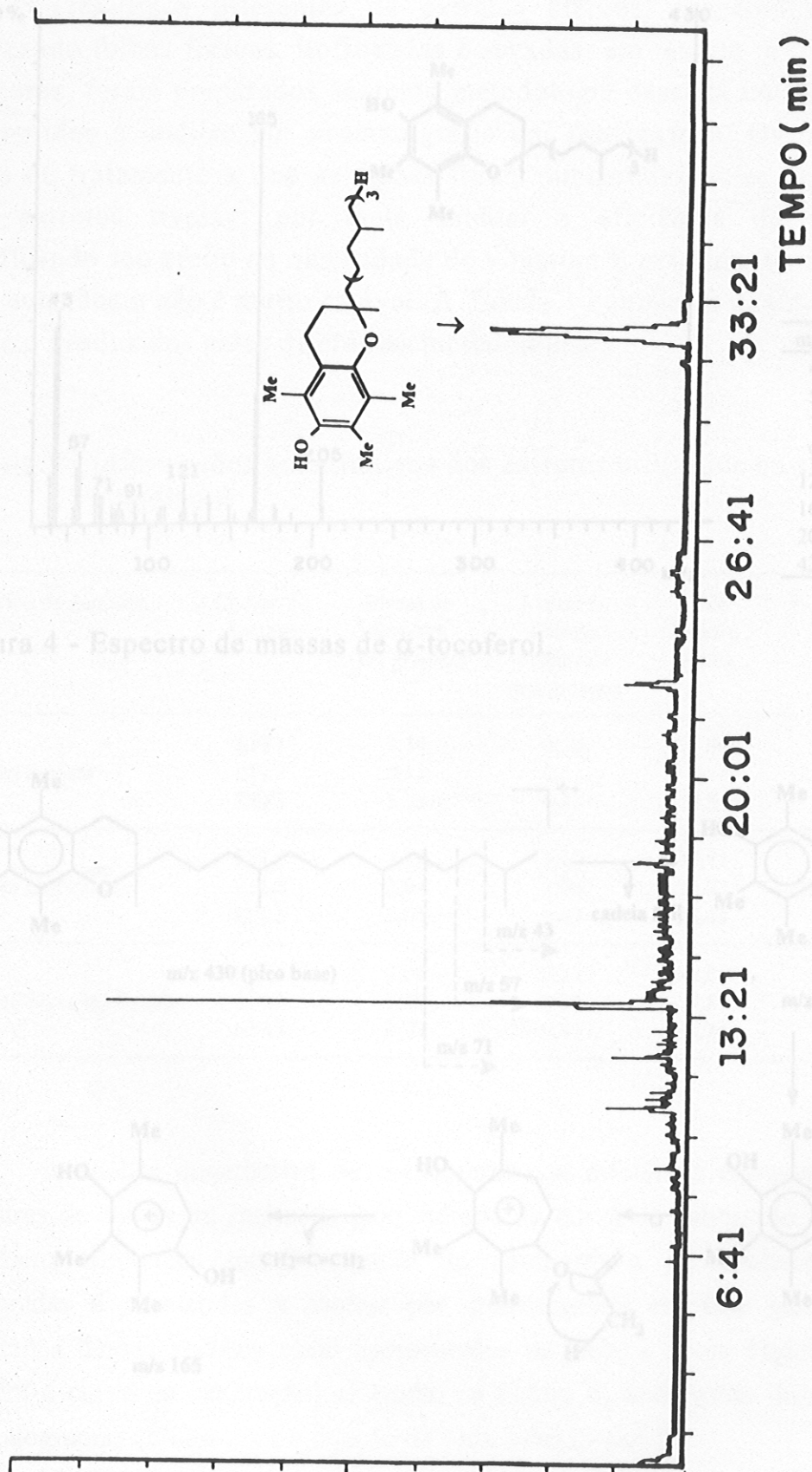


Figura 3 - Cromatograma do extrato etéreo das folhas frescas de *Gallesia gorazema*, analisado por CG/EM.

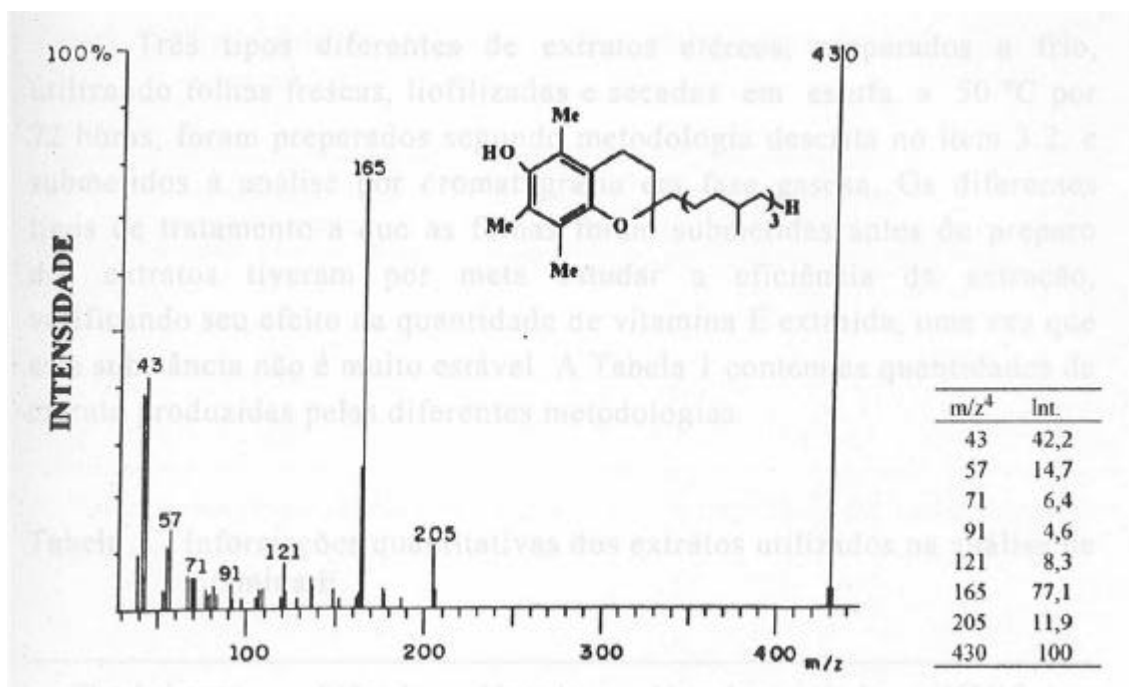
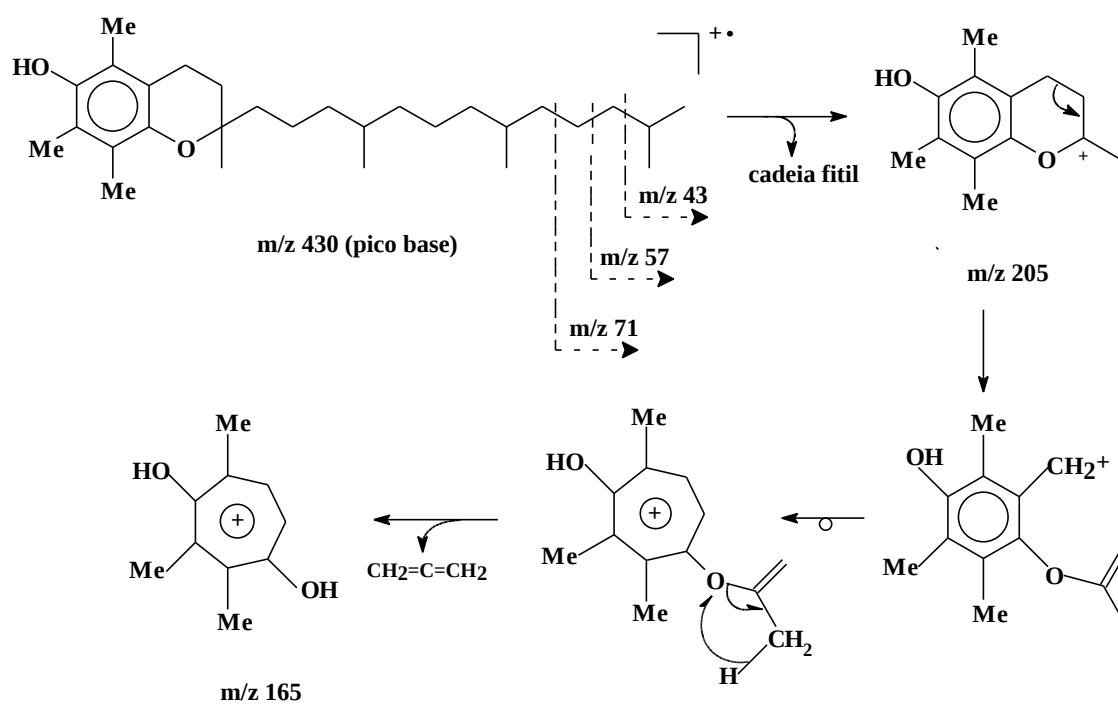


Figura 4 - Espectro de massas de α -tocoferol.



Três tipos diferentes de extratos etéreos, preparados a frio, utilizando folhas frescas, liofilizadas e secadas em estufa a 50 °C por 72 horas, foram preparados segundo metodologia descrita no item 3.2. e submetidos à análise por cromatografia em fase gasosa. Os diferentes tipos de tratamento a que as folhas foram submetidas antes do preparo dos extratos tiveram por meta estudar a eficiência da extração, verificando seu efeito na quantidade de vitamina E extraída, uma vez que esta substância não é muito estável. A Tabela 1 contém as quantidades de extrato produzidas pelas diferentes metodologias.

Tabela 1 - Informações quantitativas dos extratos utilizados na análise de vitamina E

Tipo de Amostra	Código do Extrato	Massa de Amostra (em gramas)	Massa de Extrato Produzida (em gramas)	% de Extrato Obtida	% Média de Extrato
Folhas Frescas	EFF1	5,10	0,10	1,96	2,21±0,24
	EFF2	5,13	0,11	2,14	
	EFF3	5,12	0,13	2,54	
Folhas Liofilizadas	EFL1	3,08	1,10	35,71	32,8±3.14
	EFL2	3,04	1,04	34,21	
	EFL3	3,06	0,87	28,43	
Folhas Secas em Estufa a 50 °C	EFS1	3,04	0,33	10,86	11,56±1,97
	EFS2	3,03	0,29	9,57	
	EFS3	3,02	0,43	14,24	

A análise quantitativa de α -tocoferol nos diferentes extratos das das amostras de folhas foi realizada pelo método da curva de calibração. Para tal propósito, diferentes soluções-padrão do composto a ser analisado foram preparadas e submetidas à análise por cromatografia em fase gasosa. Os resultados dessas análises estão apresentados na Tabela 2, na Figura 5 (que contém a curva de calibração) e, ainda, na Figura 6, onde estão ilustrados os cromatogramas obtidos após a injeção de cada solução-padrão.

Na Tabela 1 nota-se que a quantidade de amostra de folhas frescas pesadas foi maior do que para os outros dois tipos de amostras. Tal diferença é justificada tendo-se em vista que nas folhas de *Gallesia gorazema*

Tabela 2 - Resultados quantitativos da análise das soluções-padrão de α -tocoferol

Concentração de α -Tocoferol (mg/mL de éter)	Altura dos Picos* (em cm)
0,5	0,4
1,3	0,7
2,0	1,6
4,0	4,1
6,4	7,6
8,0	8,5

* Valores correspondentes à média de três injeções de cada solução-padrão.

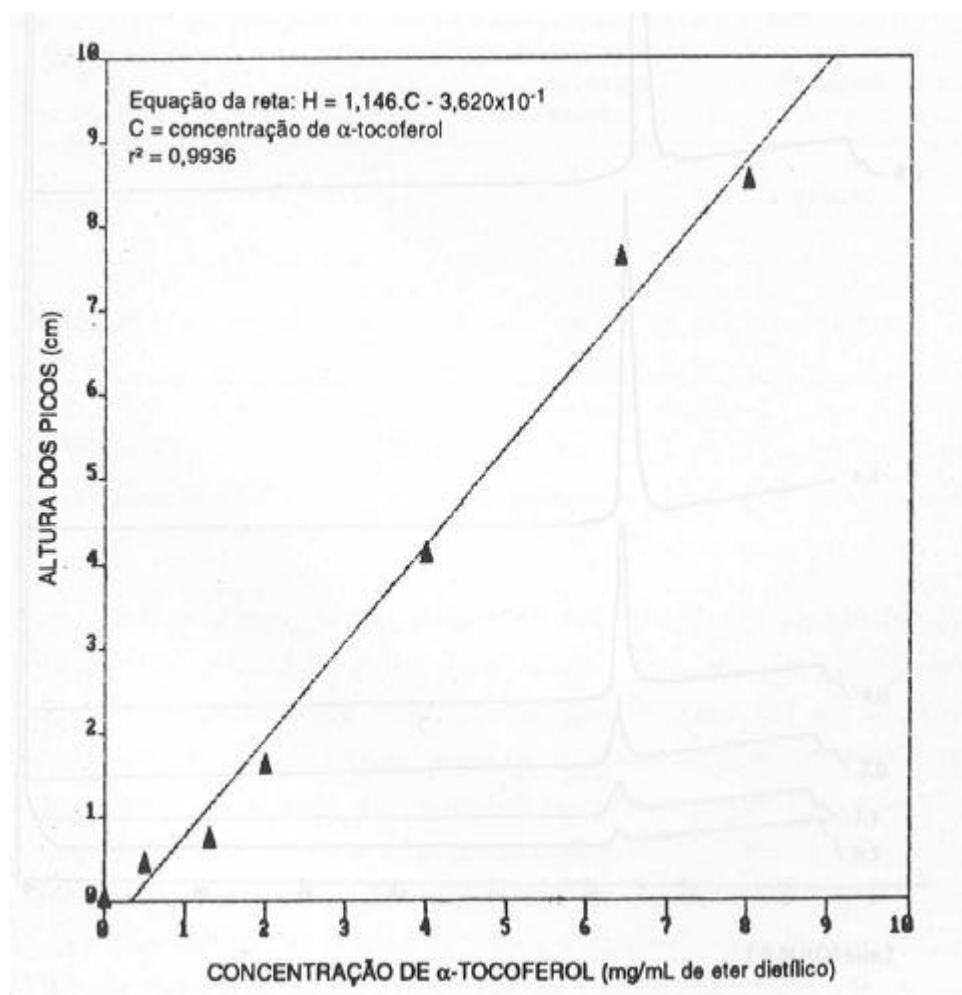


Figura 5 - Curva de calibração para análise de α -tocoferol por cromatografia em fase gasosa.

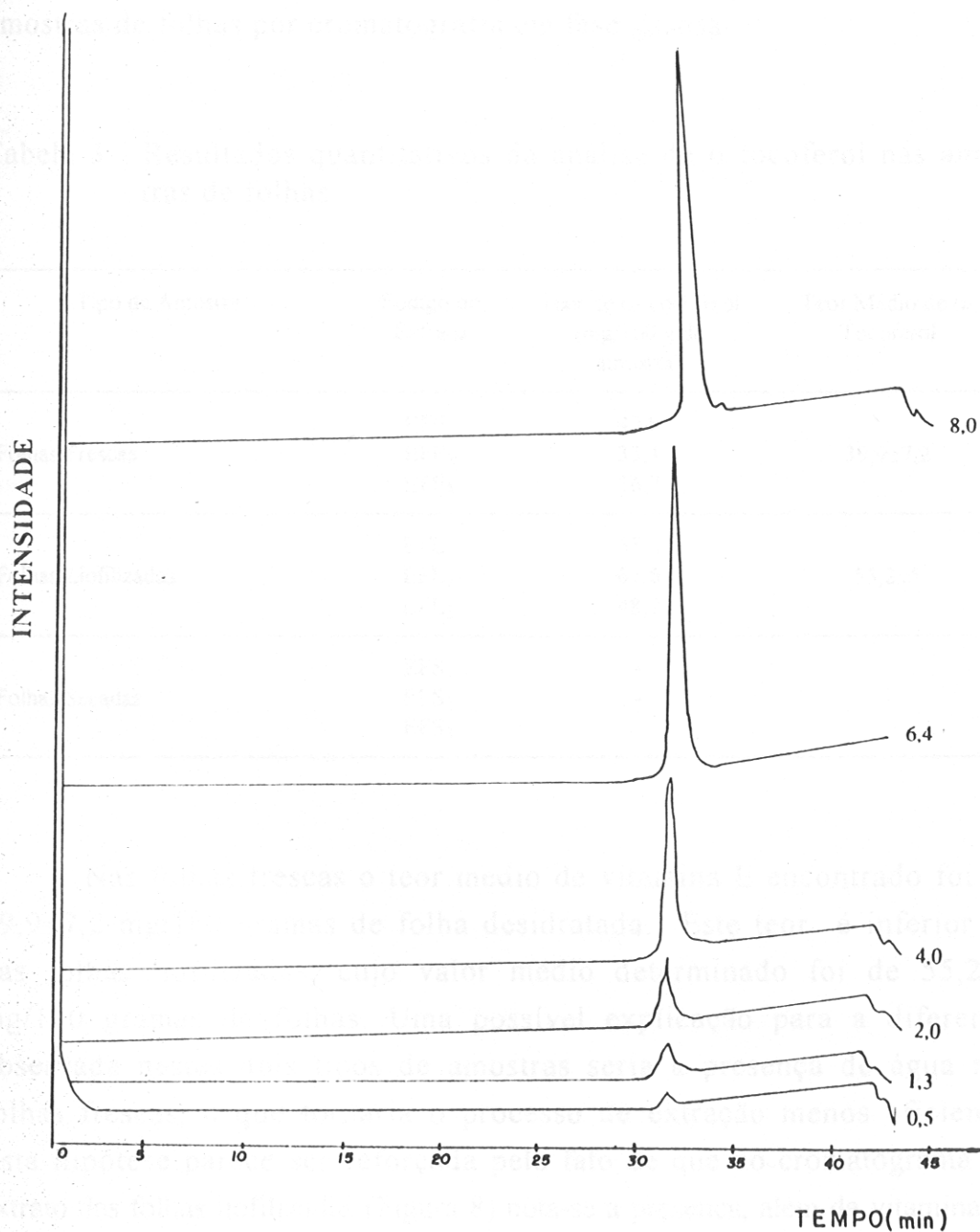


Figura 6 - Cromatogramas correspondentes às soluções-padrão de α -tocoferol analisadas por cromatografia em fase gasosa.

o teor médio de água determinado foi de 34,29%. Desse modo, tomando-se como exemplo uma amostra de 5,10 gramas de folhas frescas, descontando-se a quantidade de água, o material de partida desidratado teria uma massa de 3,35 gramas. Sendo assim, a quantidade de material de partida, isento de água, seria aproximadamente a mesma para os diferentes tipos de amostras, permitindo dessa maneira uma comparação da eficiência do processo de extração do composto de interesse. A Tabela 3 contém os resultados obtidos na análise dos extratos etéreos das amostras de folhas por cromatografia em fase gasosa.

Tabela 3 - Resultados quantitativos da análise de α -tocoferol nas amostras de folhas

Tipo de Amostra	Código do Extrato	Teor de α -Tocoferol (mg/100 g de amostra)	Teor Médio de α -Tocoferol
Folhas Frescas	EFF ₁	49,8	39,9 $\pm$ 7,2
	EFF ₂	33,1	
	EFF ₃	36,7	
Folhas Liofilizadas	EFL ₁	55,2	55,2 $\pm$ 5
	EFL ₂	61,5	
	EFL ₃	48,9	
Folhas Secadas	EFS ₁	-	-
	EFS ₂	-	
	EFS ₃	-	

Nas folhas frescas o teor médio de vitamina E encontrado foi de 39,9 $\pm$ 7,2 mg/100 gramas de folha desidratada. Este teor é inferior ao das folhas liofilizadas, cujo valor médio determinado foi de 55,2 $\pm$ 5 mg/100 gramas de folhas. Uma possível explicação para a diferença observada nestes dois tipos de amostras seria a presença de água nas folhas frescas, o que tornaria o processo de extração menos eficiente. Esta hipótese parece ser reforçada pelo fato de que no cromatograma do extrato das folhas liofilizadas (Figura 8) nota-se a presença, além da vitamina E, de um grande número de outros compostos em grande quantidade (os picos correspondentes a estes outros compostos apresentam-se bastante intensos no cromatograma), e estes estão com intensidade reduzida ou até mesmo ausentes no cromatograma do extrato das folhas frescas (Figura 7). É provável que tais

compostos sejam aqueles responsáveis pelo típico odor de alho comum a todas as partes da planta.

Com relação às amostras de folhas secadas em estufa a 50 °C por 72 horas, não foi possível a quantificação de α -tocoferol, uma vez que não se observou um pico definido para o composto de interesse no cromatograma (Figura 9). A decomposição da substância durante o processo de secagem da amostra talvez seja o fator mais provável desse comportamento. Além disso, no cromatograma da Figura 9, a maioria daqueles picos observados no cromatograma das folhas liofilizadas (Figura 8) está praticamente ausente, em razão, provavelmente, da perda desses compostos por volatilização durante a secagem da amostra.

4.3. *Composição química dos extratos etéreos das partes aéreas (cascas e folhas) de **Gallesia gorazema***

As espécies da família das fitolacáceas apresentam como característica quimiotaxonômica importante a presença de produtos naturais sulfurados em seus membros. Citam-se como exemplos de compostos sulfurados já identificados nesta família o *cis*-3,5-difenil-1,2,4-tritriolano, trissulfeto de benzila, sulfeto de metila e o trissulfeto de benzil-2-hidroxieta (DEMUNER, 1985; AKISUE et al., 1984).

O odor característico do alho é devido a compostos organossulfurados voláteis, que são formados pela ação enzimática de alinases sobre precursores que estão presentes no bulbo intacto da planta, quando o mesmo é cortado ou lesado (BLOCK, 1992).

A presença de substâncias organossulfuradas em *Gallesia gorazema* foi suspeitada pelo fato de a mesma apresentar um forte odor alíaceo, comum a todas as suas partes, e ser pertencente à família das fitolacáceas.

A literatura evidencia uma vasta aplicação do sistema CG/EM nas mais diversas áreas. Podem ser mencionados como exemplos a análise de pesticidas em águas (THOMAS et al., 1980), a determinação de constituintes voláteis de plantas (análise de óleos essenciais), principalmente aqueles extraídos de flores e frutos (TERANISHI et al., 1992), e a análise de água potável para determinar a presença de traços de poluentes orgânicos (KOESTER e CLEMENT, 1993). Modernamente, o

Instrumento: CG-17 - CG INSTRUMENTOS CIENTÍFICOS LTDA

Coluna: OV-17 (2mm x 2m)

Support: Chromosorb

Temperatura do injetor: 265 °C

Temperatura do detector: 261 °C

Programação de temperatura: 100 - 330°C

Velocidade de aquecimento: 8 °C/min

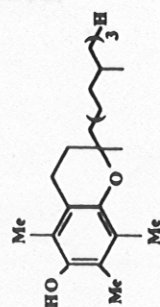
Gás de arraste: nitrogênio

Fluxo de nitrogênio: 30 mL/minuto

Fluxo de hidrogênio: 30 mL/minuto

Fluxo de ar: 300 mL/minuto

Detector: Ionização de chama (FID)



INTENSIDADE

TEMPO (min)

Figura 7 - Cromatograma do extrato etéreo das folhas frescas de *Gallsia gorazema*, analisado por cromatografia em fase gasosa.

Instrumento: CG-37 - CG INSTRUMENTOS CIENTÍFICOS LTDA.
 Coluna: OV-17 (2mm x 2m)
 Suporte: Chromosorb
 Temperatura do injetor: 286 °C
 Temperatura do detector: 261 °C
 Programação de temperatura: 100 - 330°C
 Velocidade de aquecimento: 8 °C/min
 Gás de arraste: nitrogênio
 Fluxo de nitrogênio: 30 mL/minuto
 Fluxo de hidrogênio: 30 mL/minuto
 Fluxo de ar: 300 mL/minuto
 Detector: ionização de chama (FID)

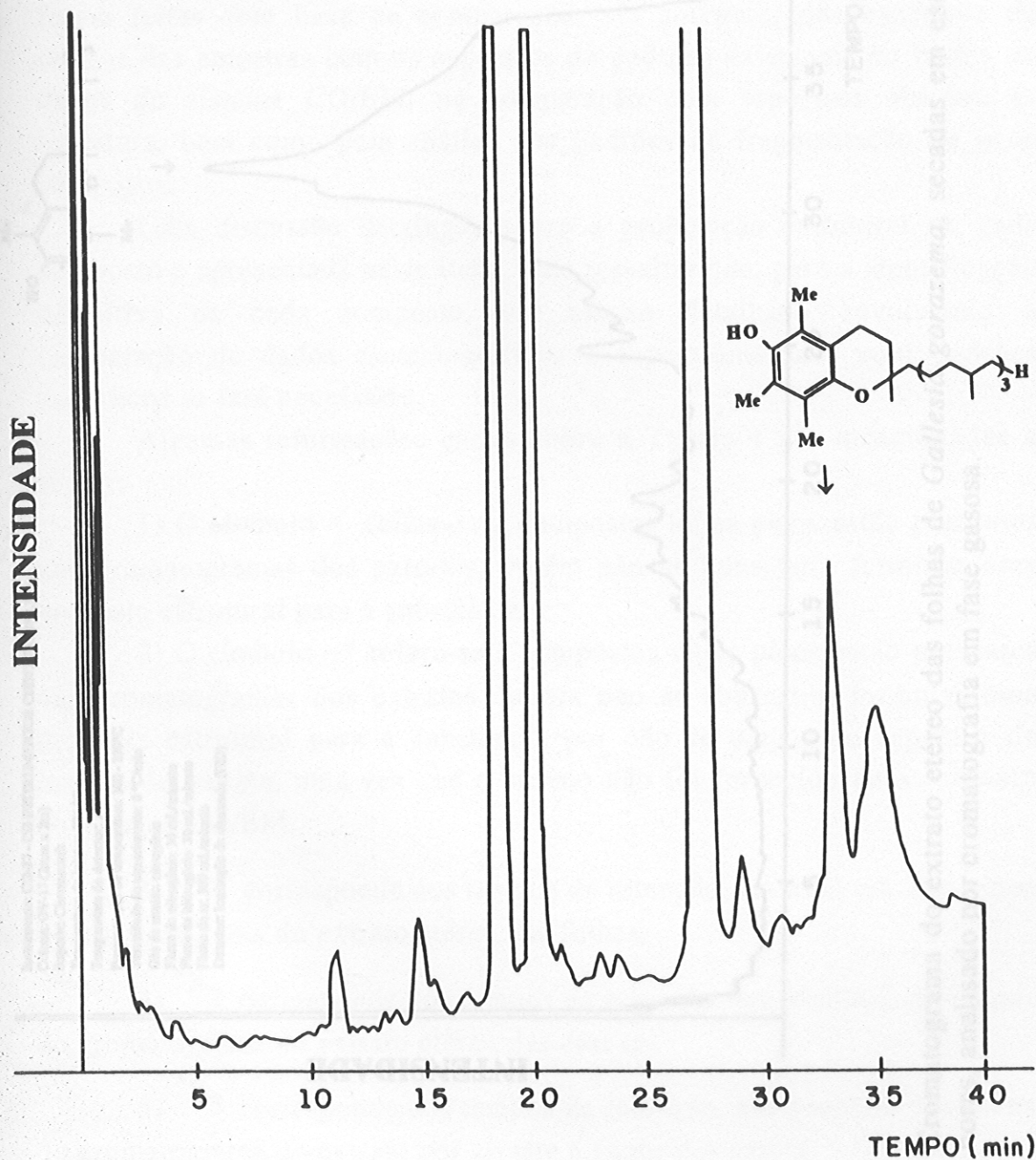
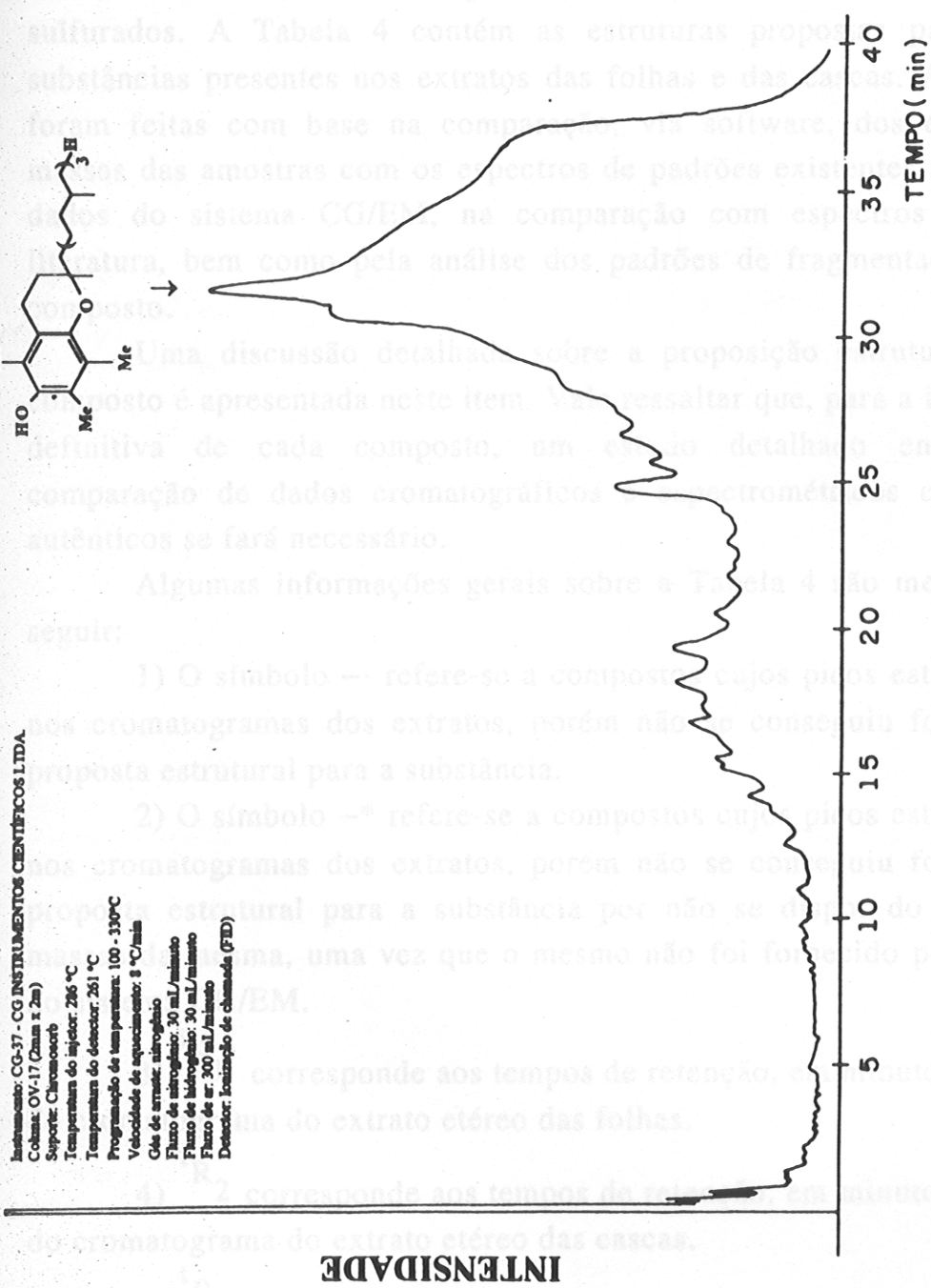


Figura 8 - Cromatograma do extrato etéreo das folhas liofilizadas de *Galesia gorazema*, analisado por cromatografia em fase gasosa.



Instrumento: CG-37 - CG INSTRUMENTOS CIENTÍFICOS LTDA.
Coluna: OV-17 (2m x 2m)
Suporte: Chromosorb
Temperatura do injetor: 265 °C
Temperatura do detector: 261 °C
Programação de temperatura: 100 - 130°C
Velocidade de aquecimento: 8 °C/min
Gás de arraste: nitrogênio
Fluxo de nitrogênio: 30 mL/minuto
Fluxo de hidrogênio: 30 mL/minuto
Fluxo de ar: 300 mL/minuto
Detector: Ionização de chama (FID)

Figura 9 - Cromatograma do extrato etéreo das folhas de *Galesia gorazema*, secadas em estufa a 50°C por 72 horas, analisado por cromatografia em fase gasosa.

sistema CG/EM constitui uma das mais poderosas técnicas para análise de misturas complexas.

A análise de extratos etéreos e por arraste a vapor das partes aéreas (folhas e cascas) de *Gallesia gorazema* foi realizada por CG/EM, sendo identificados diversos compostos, dentre eles muitos compostos sulfurados. A Tabela 4 contém as estruturas propostas para diversas substâncias presentes nos extratos das folhas e das cascas. As propostas foram feitas com base na comparação, via software, dos espectros de massas das amostras com os espectros de padrões existentes no banco de dados do sistema CG/EM, na comparação com espectros obtidos da literatura, bem como pela análise dos padrões de fragmentação de cada composto.

Uma discussão detalhada sobre a proposição estrutural de cada composto é apresentada neste item. Vale ressaltar que, para a identificação definitiva de cada composto, um estudo detalhado envolvendo a comparação de dados cromatográficos e espectrométricos com padrões autênticos se fará necessário.

Algumas informações gerais sobre a Tabela 4 são mencionadas a seguir:

1) O símbolo $\ddot{\cdot}$ refere-se a compostos cujos picos estão presentes nos cromatogramas dos extratos, porém não se conseguiu formular uma proposta estrutural para a substância.

2) O símbolo $\ddot{*}$ refere-se a compostos cujos picos estão presentes nos cromatogramas dos extratos, porém não se conseguiu formular uma proposta estrutural para a substância por não se dispor do espectro de massas da mesma, uma vez que o mesmo não foi fornecido pelo software do sistema CG/EM.

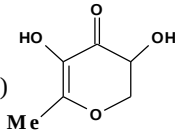
3) t_{R1} corresponde aos tempos de retenção, em minutos, dos picos do cromatograma do extrato etéreo das folhas.

4) t_{R2} corresponde aos tempos de retenção, em minutos, dos picos do cromatograma do extrato etéreo das cascas.

5) t_{R3} corresponde aos tempos de retenção, em minutos, dos picos do cromatograma do extrato por arraste a vapor das cascas.

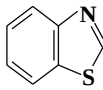
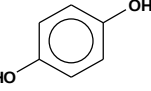
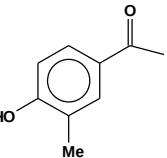
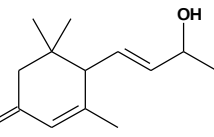
6) (a) $\ddot{\cdot}$ nenhuma proposta estrutural para a substância foi formulada, porém pode tratar-se de um ácido carboxílico de cadeia longa.

Tabela 4 - Resultados obtidos a partir da análise dos extratos das partes aéreas de *Gallesia gorazema* por CG/EM

		Extrato Etéreo das Folhas	Extrato Etéreo das Casca	Extrato por Arraste a Vapor das Casca
Estrutura	M ⁺ •	t _{R1}	t _{R2}	t _{R3}
1) _.	74	3,52	-	-
2) _*	-	3,69	-	-
3) _*	-	-	-	3,72
4) CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ OH	74	-	-	3,79
5) _*	-	-	-	3,95
6) CH ₃ CHOOH	60	4,12	4,37	-
7) _*	-	-	-	4,20
8) CH ₃ CH(OC ₂ H ₅) ₂	118	5,03	4,95	5,07
9) _*	-	-	5,30	-
10) CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ OH	88	-	-	5,32
11) _*	-	5,41	-	-
12) CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH	88	-	-	5,52
13) _.	100	-	-	5,62
14) _.	100	-	-	5,71
15) _*	-	-	-	7,56
16) _*	-	-	7,84	-
17) _.	-	9,05	-	-
18) CH ₃ SO ₂ CH ₃	94	11,93	-	-
19) CH ₃ -S-S-S-CH ₃	126	-	13,67	13,65
20) _*	-	-	13,76	-
21) CH ₃ S(O)SCH ₃	110	-	14,35	14,34
22) _.	-	14,75	-	-
23) _*	-	-	16,17	-
24) _*	-	16,22	-	-
25) CH ₃ SO ₂ SCH ₃	126	17,61	17,62	17,56
26) _*	-	-	17,71	-
27) _*	-	-	17,86	-
28) _*	-	18,25	-	-
29) 	124	-	19,31	19,30
30) CH ₃ -S-CH ₂ -S-S-CH ₃	140	-	20,11	20,11
31) 	144	-	20,54	-
32) _*	-	21,12	-	-
33) _.	-	21,76	21,72	-
34) _.	138	-	22,66	22,66
35) CH ₃ -S-CH ₂ -SO ₂ -CH ₃	140	-	23,03	-

Continua ...

Tabela 4, Cont.

		Extrato Etéreo das Folhas	Extrato Etéreo das Casca	Extrato por Arraste a Vapor das Casca
Estrutura	M ⁺ •	t _{R1}	t _{R2}	t _{R3}
36) CH ₃ -S-S-S-S-CH ₃	158	-	-	23,58
37) 	135	24,02	-	-
38) 	110	25,37	25,43	-
39) _.	138	26,01	-	-
40) 	150	26,66	26,61	-
41) CH ₃ -S-S-CH ₂ -S-S-CH ₃	172	-	-	28,54
42) CH ₃ -S-CH ₂ -S-S-S-CH ₃	172	-	28,86	28,85
43) _*				
44) _*				
45) 	156	-	-	29,26
46) _*	-	-	-	30,38
47) _*	-	-	30,39	-
48) _*	-	30,44	-	-
49) _*	-	-	-	30,58
50) CH ₃ -S-S-CH ₂ -SO-CH ₃	156	-	-	30,65
51) _*	-	-	-	30,89
52) CH ₃ -S-S-CH ₂ -SO ₂ -CH ₃	172	31,77	31,89	-
53) CH ₃ -S-CH ₂ -S-CH ₂ -S-S-CH ₃	186	-	33,53	33,55
54) CH ₃ -S-CH ₂ -S-S-CH ₂ -S-CH ₃	186	-	34,07	33,97
55) _.	-	-	-	34,19
56) (a)	-	34,27	-	-
57) _*	-	34,91	-	-
58) _.	-	35,92	-	-
59) _.	184	-	-	35,93
60) CH ₃ -CH ₂ -S-S-CH ₂ -S-S-CH ₃	186	-	35,98	-
61) _*	-	-	36,71	-
62) 	208	37,22	-	-

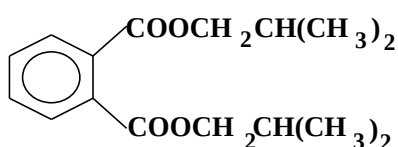
Continua ...

Tabela 4, Cont.

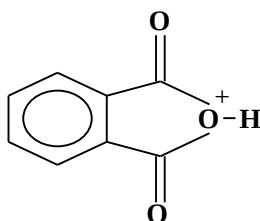
		Extrato Etéreo das Folhas	Extrato Etéreo das Casca	Extrato por Arraste a Vapor das Casca
Estrutura	M ⁺ •	t _{R1}	t _{R2}	t _{R3} .
63) _*	-	-	38,38	-
64) _.	-	-	38,83	-
65) _*	-	-	-	38,83
66) (a)	-	39,99	-	40,10
67) _.	188	40,50	-	-
68) CH ₃ -S-CH ₂ -S-CH ₂ -S-S-CH ₃	218	-	41,09	41,10
69) _.	178	41,37	-	-
70) CH ₃ -S-CH ₂ -S-S-CH ₂ -S-S-CH ₃	218	-	41,51	41,47
71) _.	-	41,47	-	-
72) _.	-	41,91	-	-
73) _.	-	42,50	-	-
74) CH ₃ -SO-CH ₂ -S-S-CH ₂ -S-CH ₃	202	-	-	42,63
75) CH ₃ -SO-CH ₂ -S ₂ -CH ₂ -SO-CH ₃	218	-	42,82	42,83
76) (b)	278	42,93	-	42,91
77) (c)	-	-	42,94	-
78) _.	-	43,44	-	-
79) CH ₃ -S-CH ₂ -S-S-S-CH ₂ -S-CH ₃	218	-	43,54	43,48
80) _.	120	-	43,85	-
81) _.	222	44,75	-	-
82) _*	-	-	44,96	-
83) (a)	-	45,20	-	-
84) _*	-	-	45,22	45,22
85) (d)	266	-	-	45,36
86) (e)	282	45,39	-	-
87) _*	-	-	-	46,92
88) (c)	-	47,95	-	47,93
89) _.	-	48,71	-	48,69
90) _.	-	-	51,63	51,64
91) _.	-	-	-	52,76
92) _.	-	-	53,12	53,11
93) _.	-	53,42	-	-
94) _*	-	-	-	55,14
95) (f)	388	-	-	60,01

7) (b), (c), (d), (e) e (f) referem-se a diversos ftalatos, que são impurezas comuns em espectros de massas, uma vez que estes são componentes comuns de colunas cromatográficas e de peças plastificadas (MCLAFFERTY e TURECEK, 1993). Todos estes ftalatos foram identificados por meio da comparação, via software, dos espectros de massas das amostras com os espectros de padrões existentes no banco de dados do sistema CG/EM.

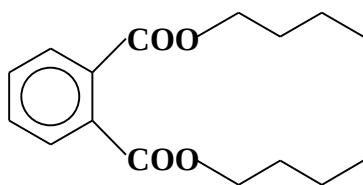
(b) - bis(2-metilpropil)ftalato



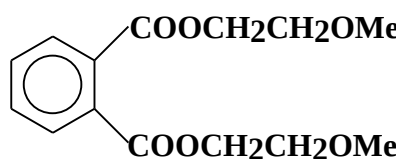
(c) - sem proposta estrutural para a substância, mas o espectro de massa evidenciou a presença de um ftalato, em virtude da presença de um pico em m/z 149 que é típico deste tipo de compostos.



m/z 149 (íon característico de espectros de massas de ftalatos)

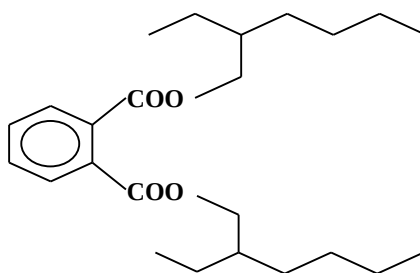


(d) dibutilftalato



(e) bis(2-metoximetil)ftalato

(f) - bis(2-etilexil)ftalato



8) Nas colunas relativas a t_{R1} , t_{R2} e t_{R3} o sinal (-) indica ausência da substância no referido extrato.

9) $M^{+•}$ corresponde ao valor do pico do íon molecular para a substância.

10) Na coluna relativa a $M^{+•}$ o sinal (Å) indica ausência do pico do íon molecular no espectro de massas da substância.

11) Os números que aparecem ao lado da estrutura de cada composto na Tabela 4 serão os mesmos utilizados durante a discussão de seus espectros de massas ou outros aspectos relativos à substância.

Nas Figuras 10, 11 e 12 são apresentados os cromatogramas do extrato etéreo das folhas, extrato etéreo das cascas e extrato por arraste a vapor das cascas, respectivamente, obtidos a partir de análise por CG/EM.

4.3.1. *Constituintes organossulfurados e não-sulfurados identificados nos extratos das partes aéreas (folhas e cascas) de **Gallesia gorazema***

A discussão sobre os espectros de massas das substâncias identificadas nos diversos extratos das partes aéreas será feita em função de suas massas moleculares, uma vez que foram observadas substâncias diferentes com mesma massa molecular presentes num mesmo extrato ou até mesmo em extratos diferentes. Nestes casos, uma ênfase maior será dada às diferenças de fragmentação dos compostos por meio das quais foi possível propor estruturas diferentes.

As substâncias assinaladas com o símbolo (*) durante a discussão foram identificadas por meio da comparação de seus espectros de massas com os respectivos espectros-padrão das substâncias existentes na biblioteca de dados do software. As outras propostas estruturais foram feitas a partir da interpretação dos espectros.

4.3.1.1. *Compostos organossulfurados identificados*

4.3.1.1.1. *Dimetilsulfona [18](*)*

Organossulfurado de estrutura bastante simples foi detectado no extrato etéreo das folhas com tempo de retenção de 11,93 minutos. Seu espectro de massas é apresentado na Figura 13.

Coluna: SCE BP a 5-50m
 Espessura do filme: 0,5 micron
 di. 0,32 mm.
 di. 0,43 mm.
 Condições da coluna:
 Temperatura inicial: 60°C
 Velocidade de aquecimento: 4°C/min
 Temperatura final: 250°C durante 20 min.

Instrumento: Espectrômetro de massas HP MSD5972,
 acoplado a G4 HP5890 e controlado o
 software HPG103-4GMS Chromstation.
 Fontes de íons: 17 eV.
 Energia do feixe eletrônico: 70 eV.
 Modo do impacto eletrônico: Pico de massa de 33-
 400 u. A velocidade de
 1,9 varredura por segundo.

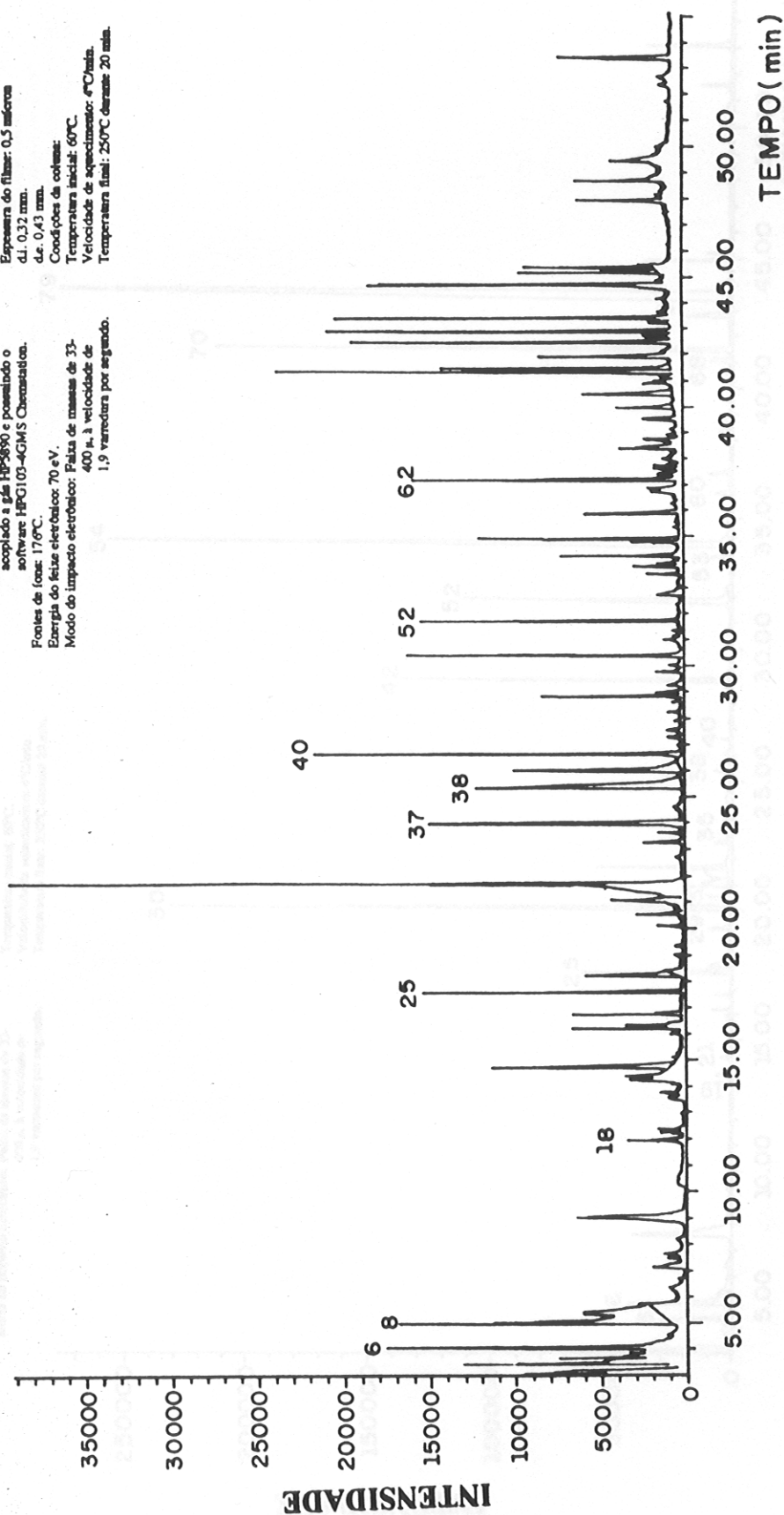


Figura 10 - Cromatograma do extrato etéreo das folhas de *Gallsia gorazema*, analisado por CG/EM.

Instrumento: Espectrômetro de massa HP MSD5972,
acoplado a gás HP5890 e possuindo o
software HP G103-4GMS Chemstation.
Fonte de íons: 170°C.
Energia do feixe eletrônico: 70 eV.
Modo do impacto eletrônico: Pico de massa de 33-
400 u, a velocidade de
1,9 varredura por segundo.

Coluna: SCE BP x 5-50m
Espessura do filme: 0,5 microns
d.i. 0,32 mm.
d.e. 0,43 mm.
Condições da coluna:
Temperatura inicial: 60°C.
Velocidade de aquecimento: 4°C/min.
Temperatura final: 250°C durante 20 min.

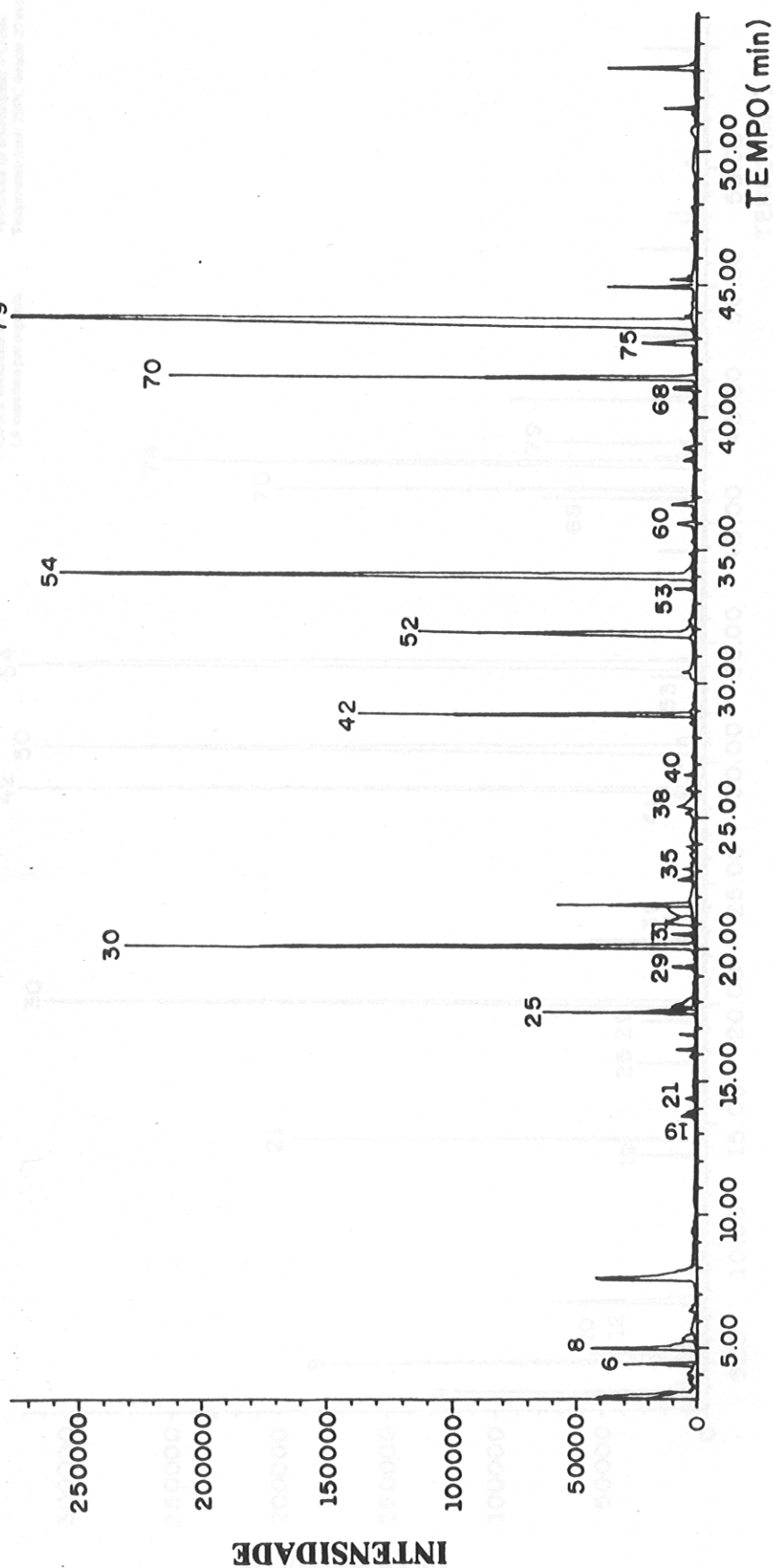


Figura 11 - Cromatograma do extrato etéreo das cascas de *Galesia gorazema*, analisado por CG/EM.

Coluna: SCE BP x 5-50m
 Espessura do filme: 0,3 microns
 d.i. 0,32 mm.
 d.e. 0,43 mm.
 Condições da coluna:
 Temperatura inicial: 60°C
 Velocidade de aquecimento: 4°C/min.
 Temperatura final: 250°C durante 20 min.

Instrumento: Espectrômetro de massa HP MSD5972,
 acoplado a gás HP-5890 e possuído o
 software HP-10-4GMS Chromstation.
 Fontes de íons: 170°C.
 Energia do feixe eletrônico: 70 eV.
 Modo do impulso eletrônico: Pulsa de massas de 31-
 400 u, a velocidade de
 1,9 varredura por segundo.

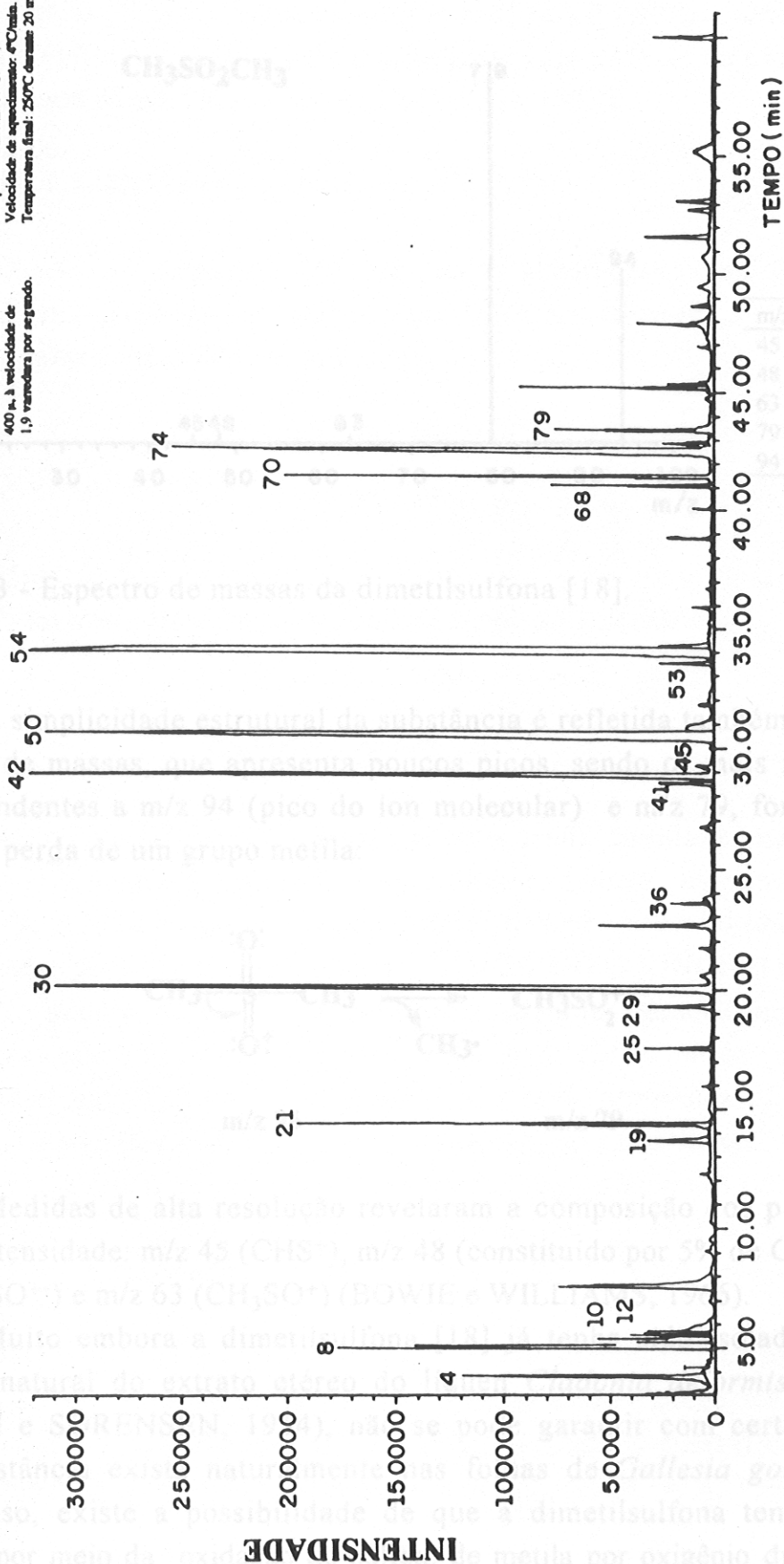


Figura 12 - Cromatograma do extrato por arraste a vapor das cascas de *Galesia gorazema*, analisado por CG/EM.

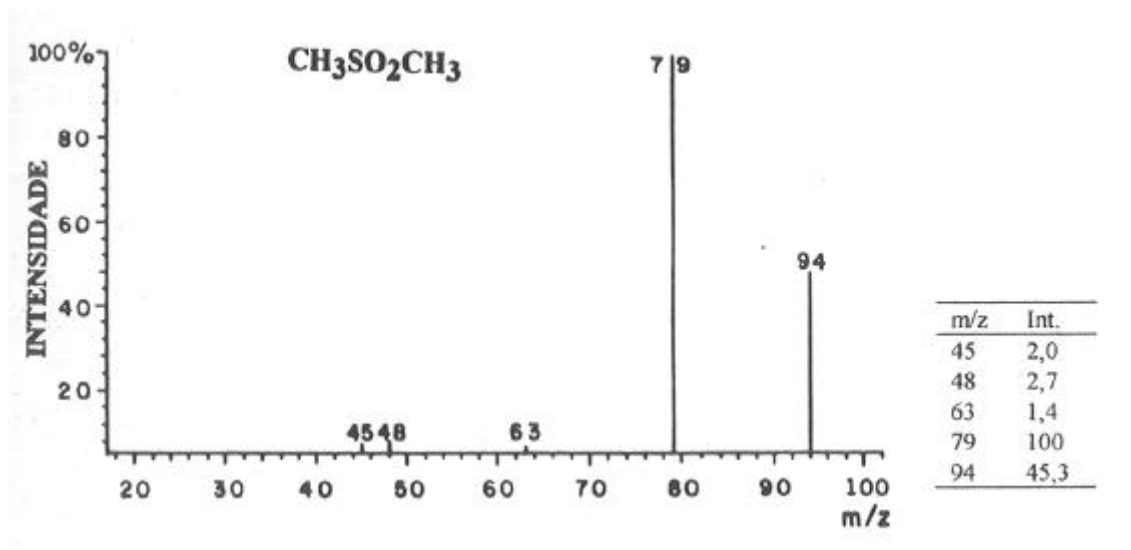
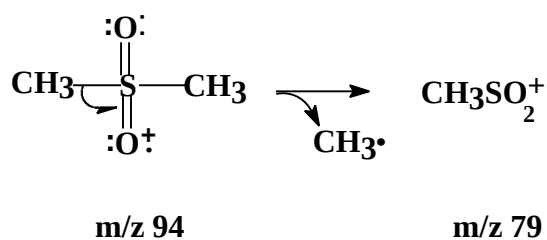


Figura 13 - Espectro de massas da dimetilsulfona [18].

A simplicidade estrutural da substância é refletida também em seu espectro de massas, que apresenta poucos picos, sendo os mais intensos correspondentes a m/z 94 (pico do íon molecular) e m/z 79, formado a partir da perda de um grupo metila:



Medidas de alta resolução revelaram a composição dos picos de menor intensidade: m/z 45 (CHS^+), m/z 48 (constituído por 5% de CH_4S^{++} e 95% de SO^{++}) e m/z 63 (CH_3SO^+) (BOWIE e WILLIAMS, 1966).

Muito embora a dimetilsulfona [18] já tenha sido isolada como produto natural do extrato etéreo do líquen *Cladonia deformis* Hoffm (BRUNN e SÖRENSEN, 1954), não se pode garantir com certeza que esta substância exista naturalmente nas folhas de *Gallesia gorazema*. Neste caso, existe a possibilidade de que a dimetilsulfona tenha sido formada por meio da oxidação do sulfeto de metila por oxigênio diatômico (oxigênio do ar), uma vez que este sulfeto já foi identificado como um dos componentes do

óleo essencial das folhas de *Gallesia integrifolia* (AKISUE et al., 1984). A dimetilsulfona [18] já foi obtida sinteticamente a partir do sulfeto de metila, pela reação deste com excesso de peróxido de hidrogênio em ácido acético (McALLAN et al., 1951).

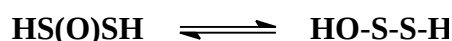
4.3.1.1.2. Metilmetanotiossulfinato [21](*)

Desde a caracterização de uma substância com atividade antibacteriana presente em alho comum (*Allium sativum*), como sendo alil-2-propeno-1-tiossulfinato (ou alicina),



Alicina

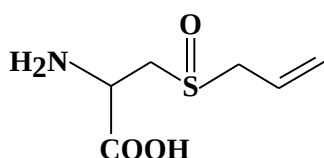
considerável interesse tem sido focalizado sobre os tiossulfatos, $\text{RS}(\text{O})\text{R}'$, ésteres orgânicos do hipotético ácido tiolsulfoxílico:



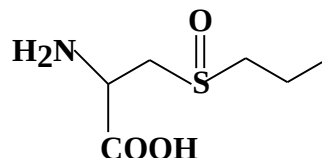
Alquil tiossulfatos mostram possuir ainda atividade antitumoral, antiviral e fungicida. Alguns tiossulfatos têm-se mostrado como inibidores da auto-oxidação de poliolefinas e também de utilidade como estabilizante para a borracha sintética (BLOCK e O'CONNOR, 1974).

No gênero *Allium*, os tiossulfatos são considerados importantes marcadores taxonômicos. Esses compostos, bem como outros sulfurados encontrados em espécies deste gênero, não estão presentes nas plantas intactas, sendo formados pela ação enzimática de alinases sobre os precursores quando as espécies são cortadas ou lesadas (BLOCK, 1992). Os precursores (Figura 14) correspondem a aminoácidos não-protéicos presentes em quantidades que variam de 1 - 5% do peso seco da planta (BLOCK, 1992).

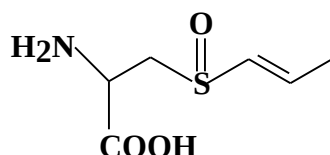
Nas espécies do gênero *Allium*, metilmetanotiossulfinato [21] é formado a partir da ação enzimática de alinases sobre o precursor S-Metil-Cisteína-S-óxido, resultando na formação do ácido metilssulfênico, um intermediário reativo cuja condensação produz [21] (BLOCK, 1992).



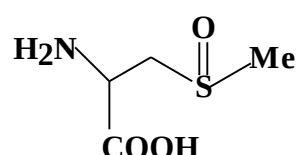
S-2-PROPENILCISTEÍNA-S-ÓXIDO



S-PROPILCISTEÍNA-S-ÓXIDO

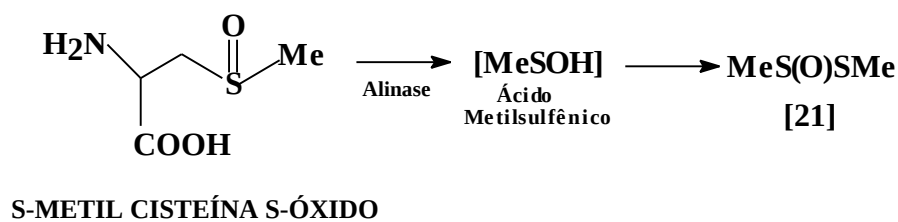


S-(E)-1-PROPENILCISTEÍNA-S-ÓXIDO



S-METILCISTEÍNA-S-ÓXIDO

Figura 14 - Aminoácidos não-protéicos presentes em plantas do gênero *Allium*.



O composto metilmetanotiosulfinato foi identificado como um dos constituintes voláteis das cascas de *Gallesia gorazema*, e, neste caso, é bastante provável que o composto [21] seja biossintetizado pela reação mencionada anteriormente.

Sinteticamente, [21] pode ser obtido por oxidação cuidadosa de dimetil sulfeto por peroxi ácidos ou oxigênio (BLOCK, 1992).

Na Figura 15 é mostrado o espectro de massas da substância metilmetanotiosulfinato [21], identificado nos extratos das cascas. Logo a seguir é apresentada uma interpretação para a formação dos fragmentos de maior intensidade registrados no espectro de massas do composto.

Com relação ao pico em m/z 47, é necessário salientar que ele poderia ser devido as espécies isoméricas CH_3S^+ ou $\text{CH}_2=\text{SH}^+$. Estudos conduzidos por CALDWELL e CREED (1978) sobre as energias relativas desses íons gasosos mostraram que ambas as formas são estáveis, porém a segunda é significativamente mais estável do que a primeira.

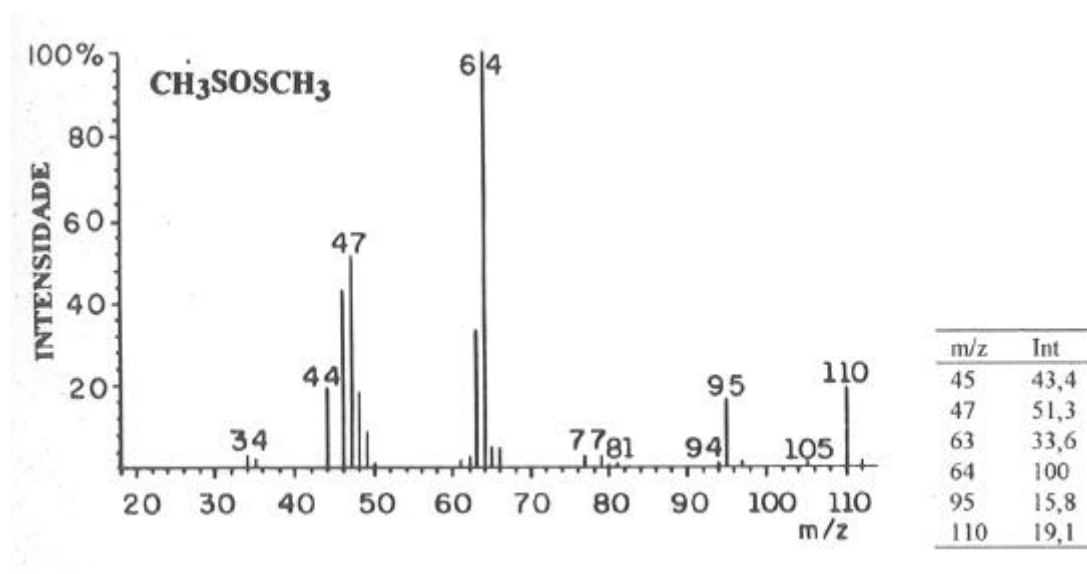
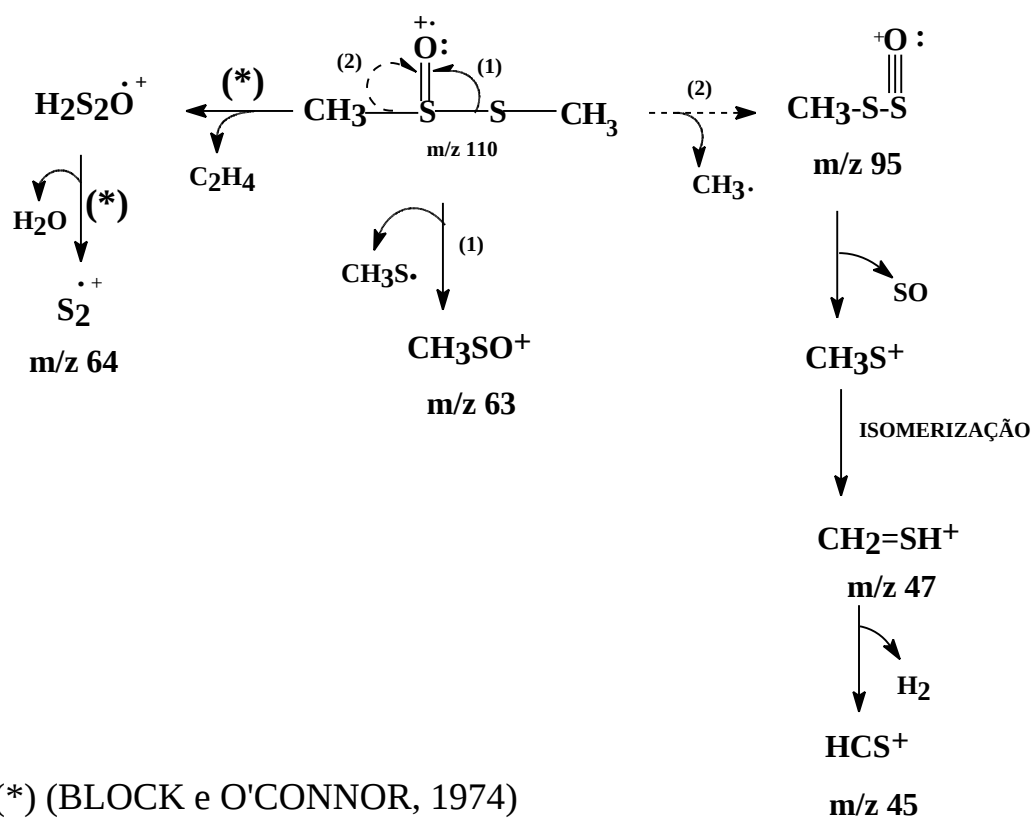


Figura 15 - Espectro de massas de metilmetanotiosulfinato [21].



Desse modo, é mais provável que a primeira espécie, ao ser formada, isomerize rapidamente para a segunda forma mais estável.

4.3.1.1.3. 1,2,4 - Tritiolano [29](*)

Analisando compostos voláteis responsáveis pelo odor característico de ovos de galinha, por CG/EM, GIL e MacLEOD (1981) suspeitaram da presença de 1,2,4-tritriolano [29]. Para confirmar tal suspeita, o composto foi sintetizado pela reação de uma solução de sulfeto de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_{2,5}$) com diclorometano. O produto obtido correspondia a um óleo de coloração amarelada, apresentando um forte odor de alho. Comparação do CG/EM do tritriolano sintético com o natural comprovou a identidade deste último.

Embora 1,2,4-tritriolano [29] apresente odor aliáceo intenso, não se tem notícia da presença de tal componente no alho.

Em cebola, dois derivados de 1,2,4-tritriolano [29] foram identificados: *cis* e *trans*-3,5-dietil-1,2,4-tritriolano (BLOCK, 1992). Outro derivado, 3,5-dimetil-1,2,4-tritriolano (GIL e MacLEOD, 1981), aparece como um composto volátil em alguns alimentos como carne bovina e batata (Figura 16).

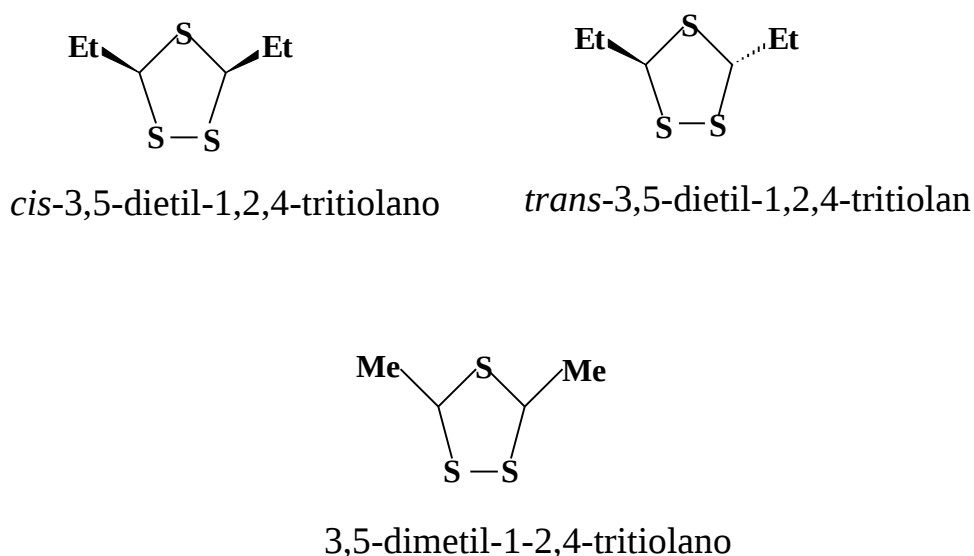


Figura 16 - Derivados de 1,2,4-tritriolano [29].

O composto 1,2,4-tritriolano [29] mostrou-se presente nos extratos etéreos e por arraste a vapor das cascas. A Figura 17 contém o espectro de massas de 1,2,4 tritriolano [29], e os picos em m/z 124, 78, 60, 59, 46 e 45 são interpretados como apresentado a seguir.

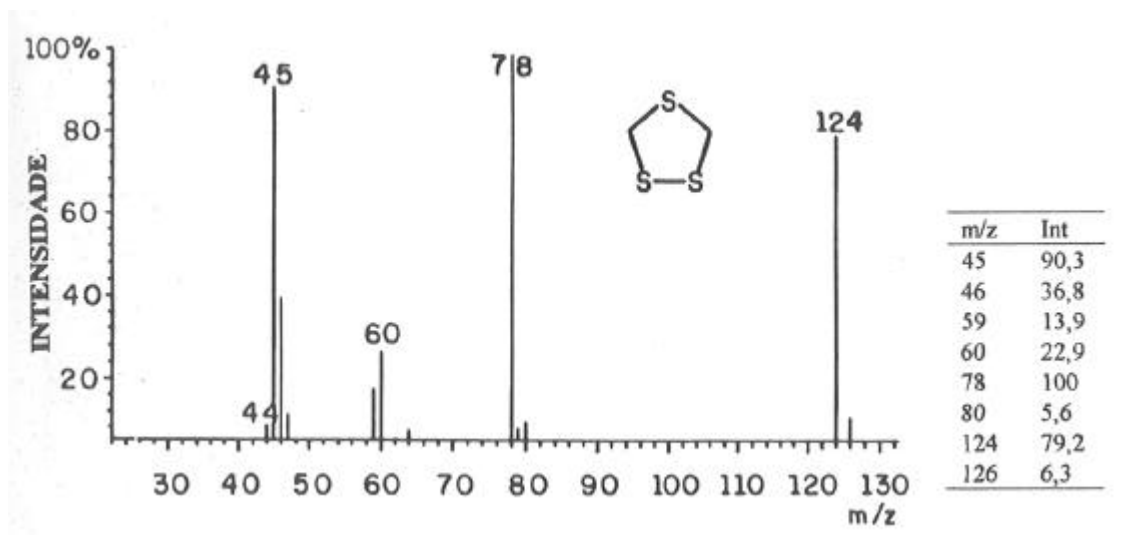
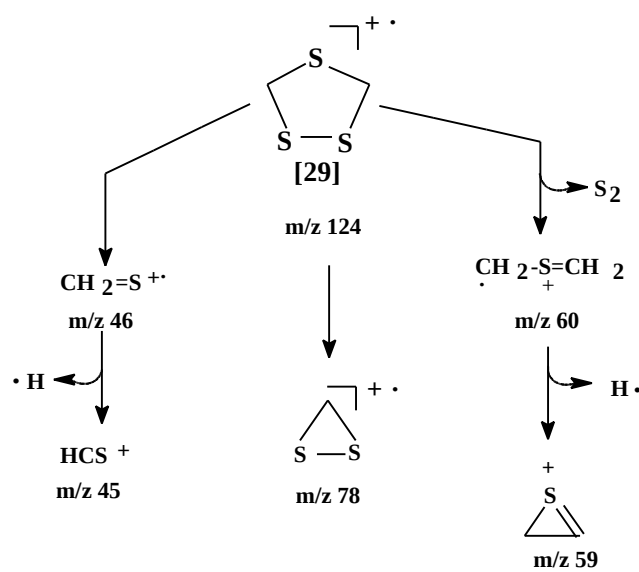


Figura 17 - Espectro de massas do 1,2,4 - tritriolano [29].



4.3.1.1.4. Compostos de massa molecular 126: trissulfeto de metila [19] e metilmetanotiosulfonato [25]

Duas substâncias de massa molecular 126 foram identificadas nos extratos das partes aéreas de *Gallesia gorazema*: trissulfeto de metila (2,3,4-tritiapentano) [19] e metilmetanotiosulfonato [25]. Seus espectros de massas encontram-se presentes nas Figuras 18 e 19.

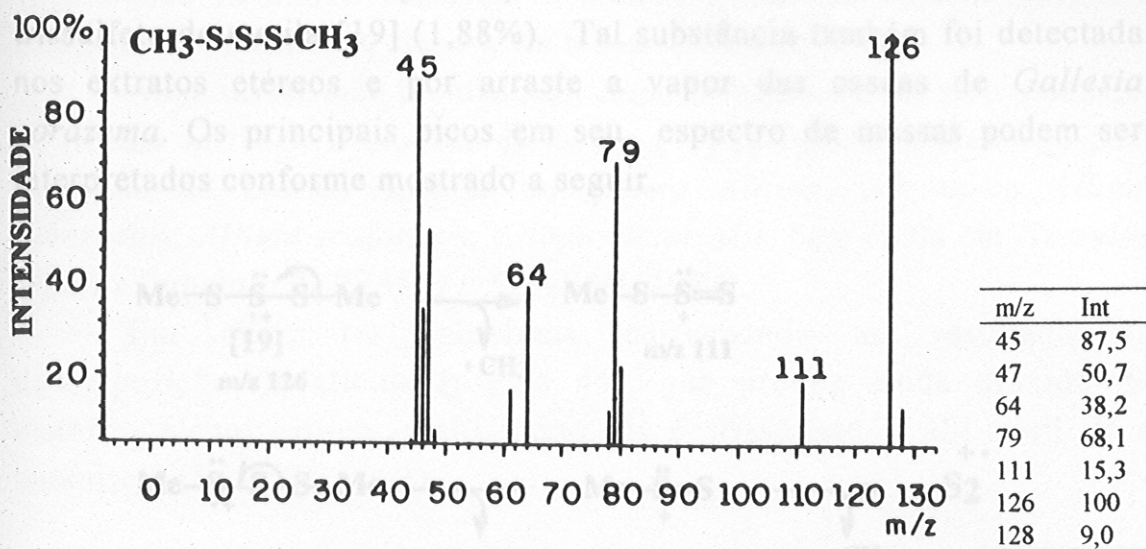


Figura 18 - Espectro de massas do trissulfeto de metila (2,3,4- tritapien-
tano).

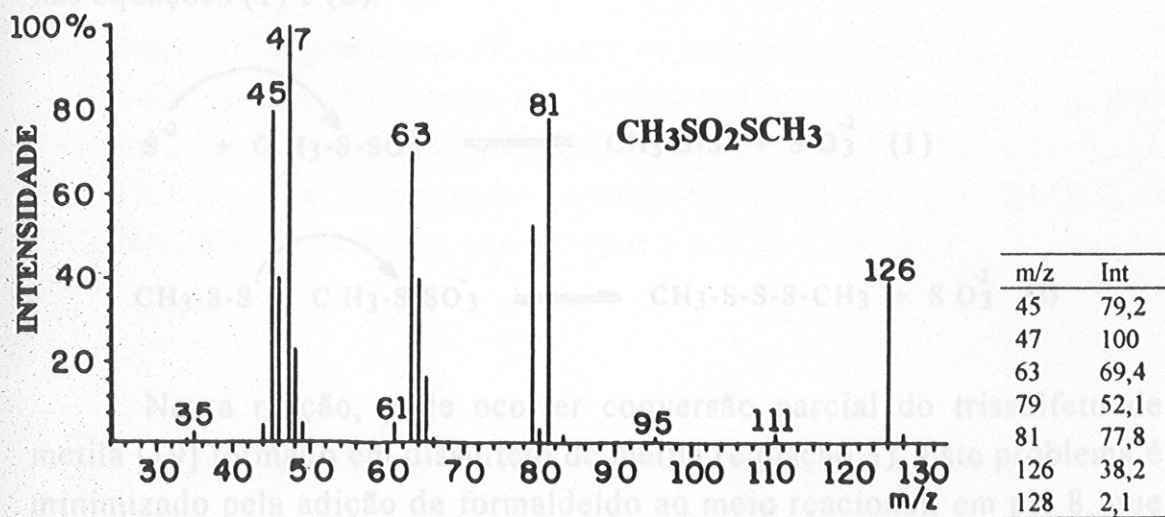
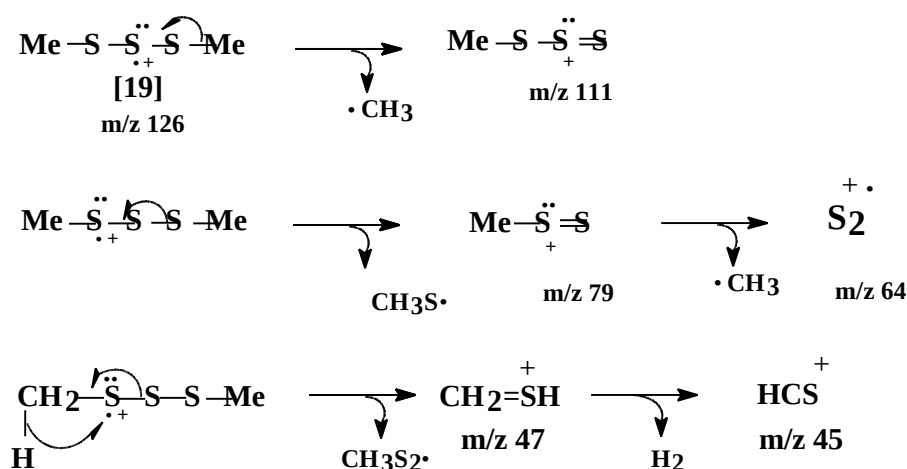


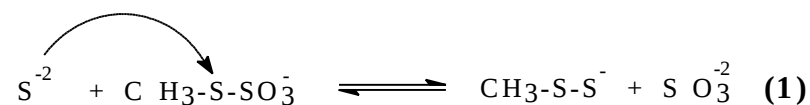
Figura 19 - Espectro de massas do metilmetanotiosulfonato [25].

4.3.1.1.4.1. Trissulfeto de metila (2,3,4-tritriapentano) [19](*)

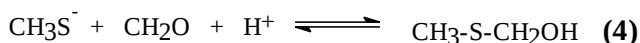
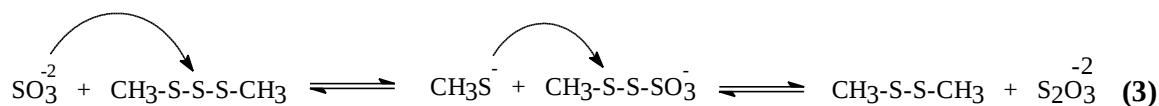
ALENCAR et al. (1993) analisaram a composição química do óleo essencial de *Allium sativum*, procedente da China, por CG/EM; os resultados revelaram a presença de diversas substâncias, dentre elas trissulfeto de metila [19] (1,88%). Tal substância também foi detectada nos extratos etéreos e por arraste a vapor das cascas de *Gallesia gorazema*. Os principais picos em seu espectro de massas podem ser interpretados conforme mostrado a seguir.



A síntese de trissulfeto de metila [19] foi realizada por MILLIGAN et al. (1963) pela reação de S-metiltiosulfato de sódio ($\text{MeSSO}_3\text{-Na}^+$) com sulfeto de sódio. O mecanismo proposto para a reação envolve duas substituições nucleofílicas, conforme apresentado nas equações (1) e (2).



Nessa reação, pode ocorrer conversão parcial do trissulfeto de metila [19] formado em dissulfeto de metila (equação 3). Este problema é minimizado pela adição de formaldeído ao meio reacional, em pH 8, que evita a conversão do trissulfeto em dissulfeto pela reação preferencial com o íon sulfeto libertado (equação 4).



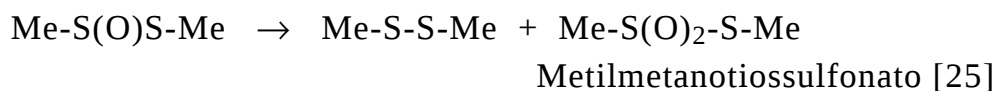
A saturação da mistura reacional com cloreto de sódio também suprime a formação do dissulfeto, embora em menor extensão.

Além de ter sido identificado como componente do óleo essencial de *Allium sativum*, trissulfeto de metila [19] já foi identificado no óleo essencial de outras espécies do gênero *Allium*, tais como *Allium tuberosum*, *Allium scalonium*, *Allium victorialis*, bem como em *Humulus lupulus* (lúpulo) (PEPPARD e SHARPE, 1977).

Em alho, tal substância corresponde ao resultado da decomposição de alicina (página 45), que produz ainda dióxido de enxofre, álcool alílico, dialil mono, di e trissulfeto e alil-metil di e trissulfeto (BLOCK, 1992).

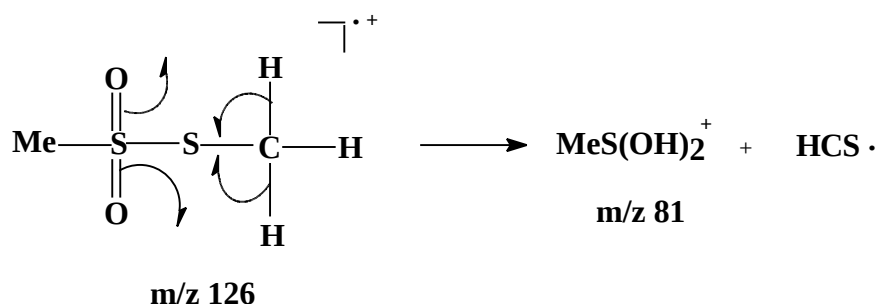
4.3.1.1.4.2. Metilmetanotiosulfonato [25]

Metilmetanotiosulfonato [25] pode ser formado, à temperatura ambiente, a partir de metilmetanotiosulfinato [21], por uma reação de desproporcionamento, que produz ainda dissulfeto de metila (BLOCK e O'CONNOR, 1974).



O mecanismo proposto para esta reação é apresentado na Figura 20.

O espectro de massas do metilmetanotiosulfonato [25] (Figura 19) mostra como principais picos m/z 126 (pico do íon molecular), 81, 63, 47, 45. Um interessante mecanismo proposto por BLOCK e O'CONNOR (1974) mostra como o pico a m/z 81 é formado:



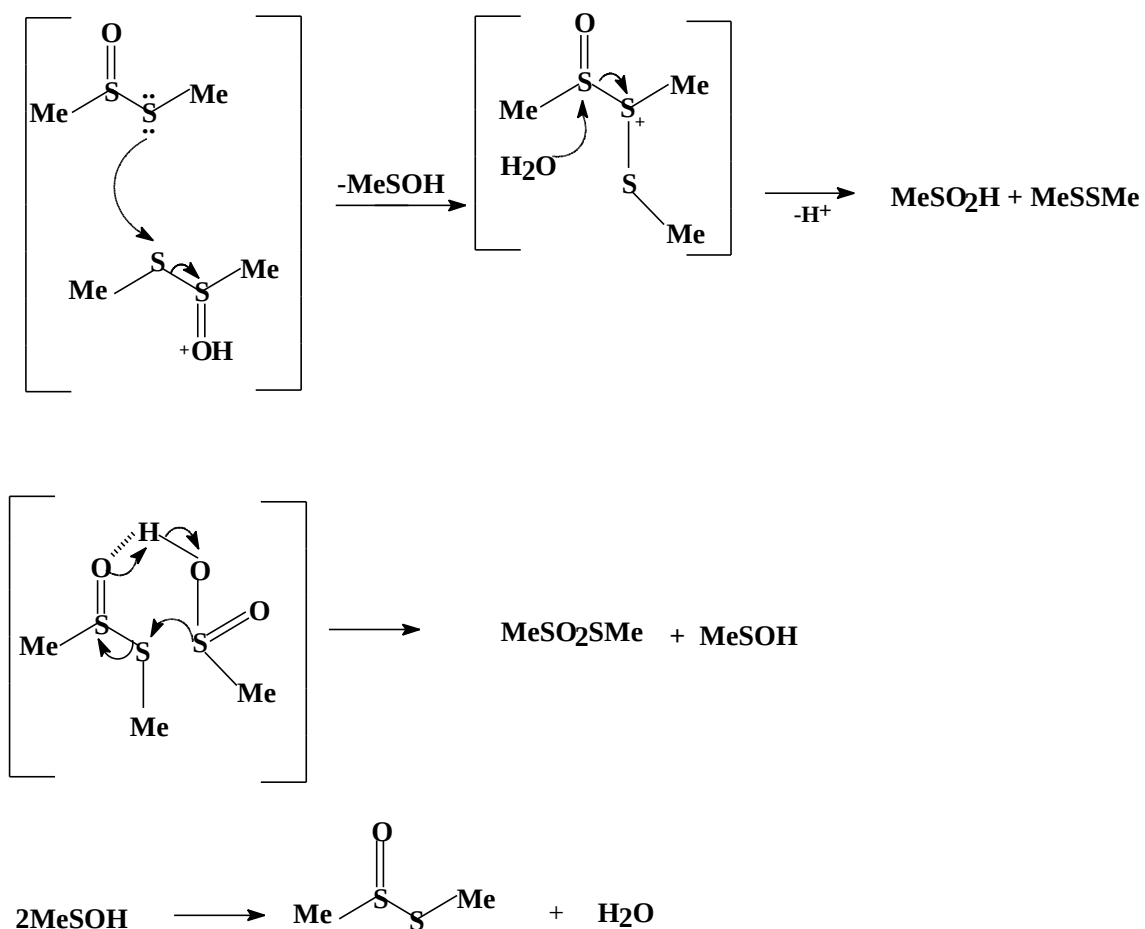
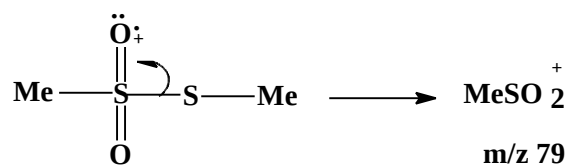
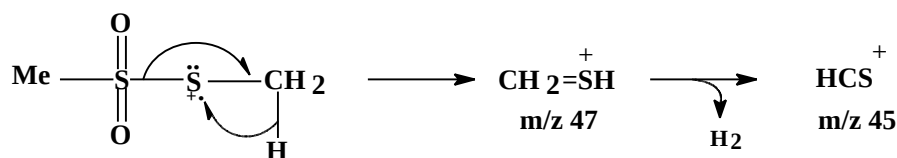


Figura 20 - Mecanismo proposto para a formação de metilmetanotiosulfonato [25] a partir de metilmetanotiosulfonato [21].

A clivagem da ligação S-S dá origem ao pico a m/z 79:

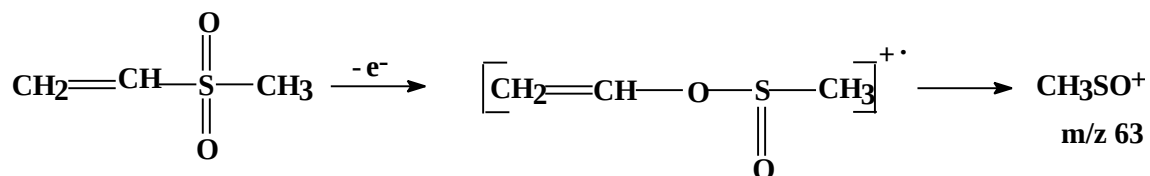


O pico-base do espectro, m/z 47, pode ser explicado a partir da seguinte fragmentação:



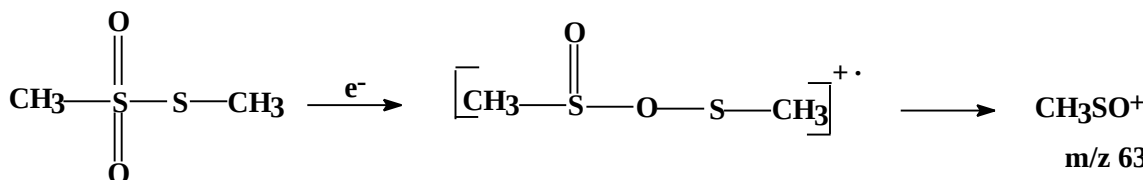
Este mesmo pico origina m/z 45, também de grande intensidade no espectro.

Segundo BUDZIKIEWICZ et al. (1967), o espectro de massas do composto metilvinilsulfona mostra como segundo pico mais intenso aquele correspondente ao íon de m/z 63 (CH_3SO^+). Este seria formado por um rearranjo após impacto eletrônico, como mostrado a seguir.



Tal tipo de rearranjo também é comum em diaril sulfonas (BOWIE e WILLIAMS, 1966).

Como na substância metilmetanotiosulfonato [25] tem-se a presença do grupo característico da função sulfona, é bastante sugestivo que o pico de m/z 63 observado no espectro desta substância seja formado a partir de um rearranjo como aquele mostrado anteriormente.



4.3.1.1.5. Benzotiazol [37](*)

A substância benzotiazol [37] já foi isolada como produto natural a partir de glândulas da cauda do cervo vermelho (*Cervus elaphus*) (DICTIONARY OF NATURAL PRODUCTS, 1994). Além disso, o núcleo benzotiazólico está presente na substância luciferina, responsável pelo interessante fenômeno da bioluminescência - emissão de luz fria, visível, por bactérias, fungos, algas e animais - sendo mais freqüente no ambiente marinho (BECHARA, 1994).

O espectro de massas do composto [37], presente no extrato das folhas, é apresentado na Figura 21.

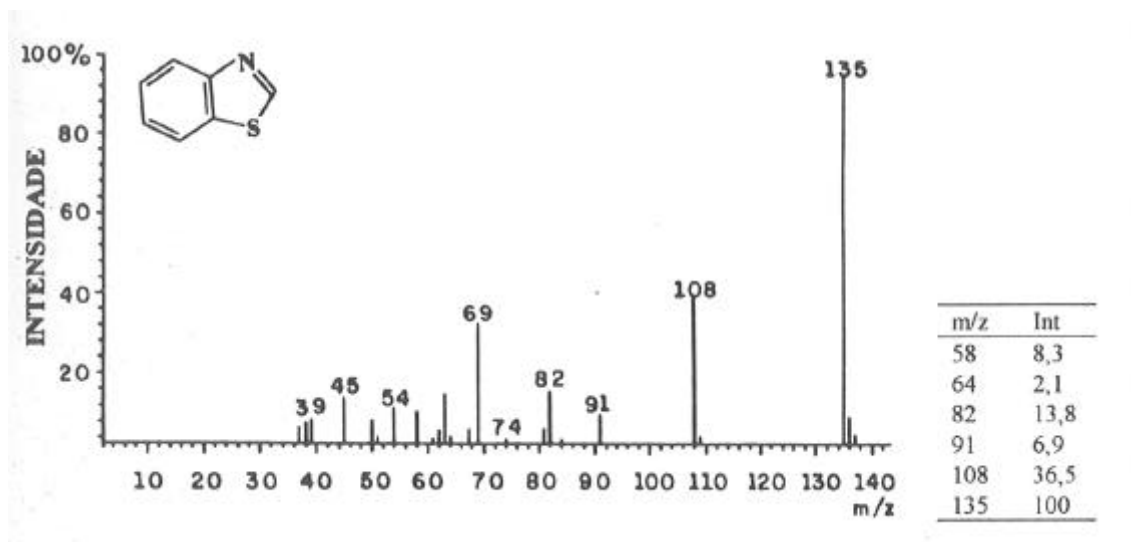
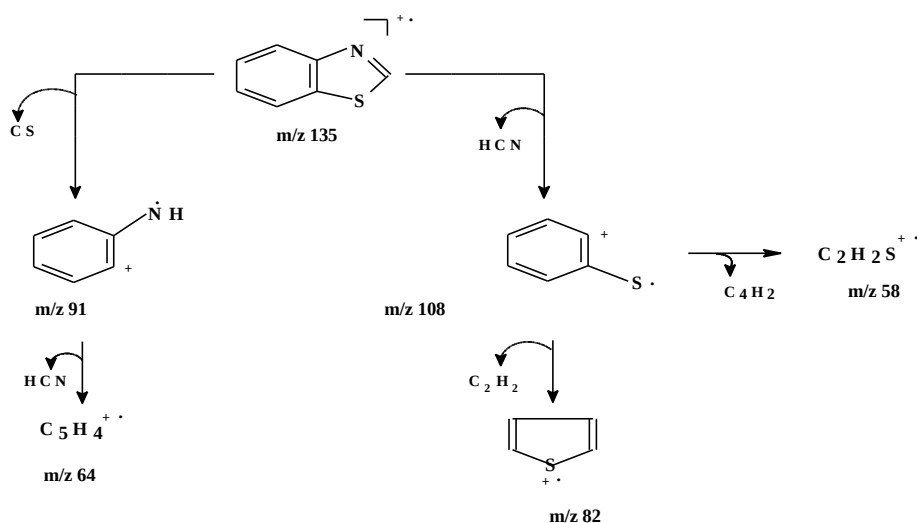


Figura 21 - Espectro de massas do benzotiazol [37].

Segundo MAQUESTIAU et al. (1975), as principais fragmentações da substância, após o impacto eletrônico, correspondem à eliminação de CS e HCN, a partir do íon molecular (m/z 135), originando os fragmentos de m/z 91 e 108, respectivamente.

A eliminação de HCN a partir do fragmento de m/z 91 produz o fragmento de m/z 64. O fragmento de m/z 58 é originado do íon de m/z 108, pela eliminação de uma molécula de etileno. O íon de m/z 108 pode ainda fragmentar-se, pela eliminação de uma molécula de acetileno, originando o íon de m/z 82. Todas estas fragmentações podem ser racionalizadas da seguinte maneira:



4.3.1.1.6. Substâncias de massa molecular 140: metiltiometildissulfeto [30] e tiometildimetilsulfona [35]

As Figuras 22 e 23 contêm os espectros de massas de duas substâncias identificadas com massa molecular 140: o primeiro espectro (Figura 22) corresponde ao composto metiltiometildissulfeto [30]; o segundo espectro (Figura 23) refere-se à sulfona tiometildimetilsulfona [35].

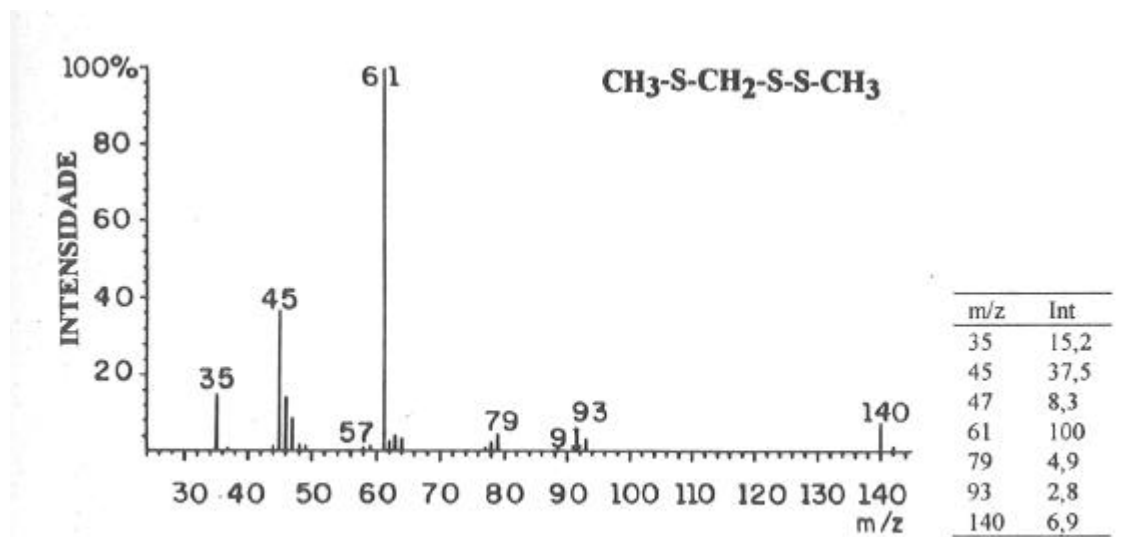


Figura 22 - Espectro de massas de metiltiometildissulfeto [30].

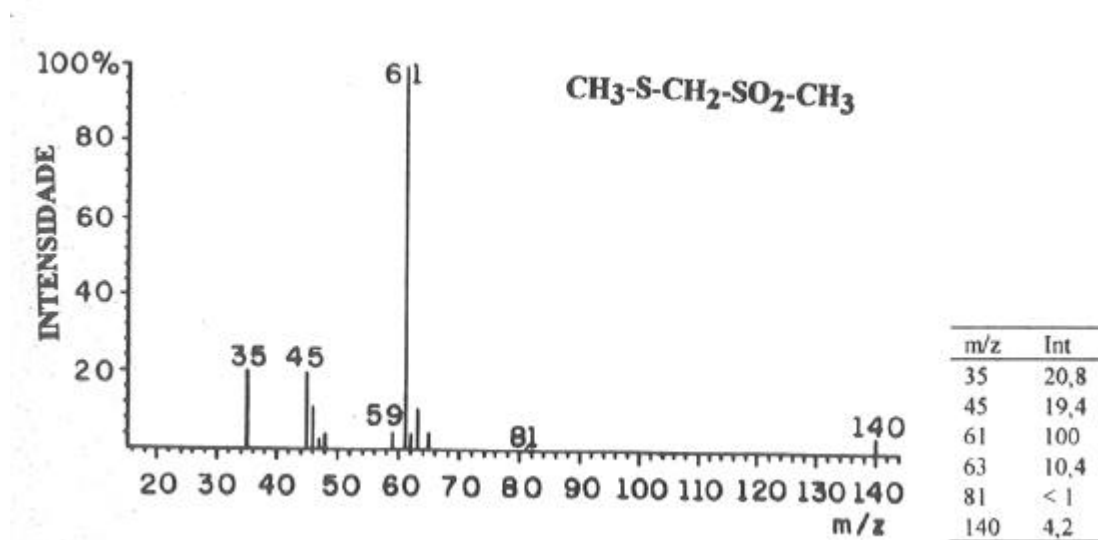
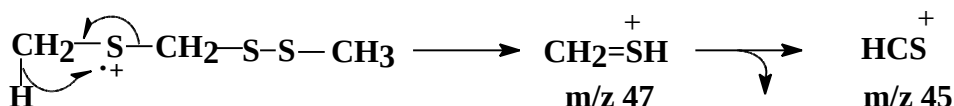
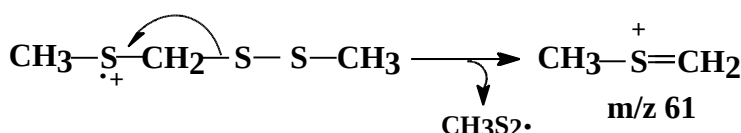
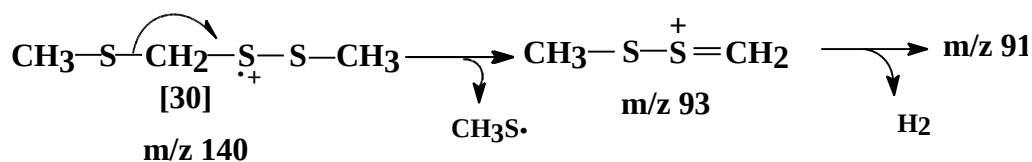


Figura 23 - Espectro de massas de tiometildimetilsulfona [35].

No espectro de massas do metiltiometilidissulfeto [30](*) (Figura 22), nota-se a dominância de picos formados por clivagens α , com possibilidade de isomerizações, conforme mostra as fragmentações seguintes, que explicam os picos observados.



De acordo com McLAFFERTY e TURECEK (1993), íons como HS^+ , H_2S^+ e H_3S^+ são suficientemente estáveis para produzir uma série de picos de m/z 33, 34 e 35; desta maneira explica-se também o pico a m/z 35 presente no espectro da Figura 22. Esta substância já havia sido identificada no óleo essencial das folhas de *Gallesia integrifolia* (AKISUE et al., 1984).

Observando o espectro de massas da Figura 22, nota-se que a clivagem $\text{MeSCH}_2^+/\text{MeSS}$, que origina o pico em m/z 61, é grandemente favorecida em relação à clivagem $\text{MeSSCH}_2^+/\text{MeS}$, que resulta no pico de m/z 93. Segundo sugestão de BLOCK (1992), o ângulo diedral próximo a 90° do sistema C-S-S-C impede a deslocalização pelo segundo enxofre, ao mesmo tempo em que a disponibilidade eletrônica sobre o primeiro enxofre é diminuída por efeitos indutivos (Figura 24).

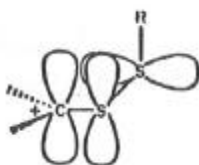


Figura 24 - Conformação postulada de carbocátions acíclicos contendo o grupo C-S-S-C⁺.

No espectro de massas da sulfona [35] (Figura 23), o pico-base do espectro, m/z 61 ($\text{CH}_3 - \overset{+}{\text{S}} = \text{CH}_2$), também é formado a partir de uma clivagem α , com eliminação do grupo CH_3SO_2 . A composição dos fragmentos responsáveis pelos outros picos contidos no espectro de massas da substância já foi citada anteriormente: m/z 45 (HCS^+) e m/z 47 ($\text{CH}_2 = \overset{+}{\text{S}}\text{H}$) (páginas 44, 47, 51 e 53), m/z 63 (CH_3SO^+) (páginas 44, 47 e 54), m/z 81 ($\text{MeS}(\text{OH})_2^+$) (página 52).

4.3.1.1.7. Substâncias de massa molecular 156: 1,2,4,5-tetratiano [45] e 1-metilsulfinil-2,3-ditiabutano [50]

O polissulfeto cíclico 1,2,4,5-tetratiano [45](*) e o sulfóxido 1-metilsulfinil-2,3-ditiabutano [50], ambos com massa molecular 156, mostraram estar presentes no extrato por arraste a vapor das cascas. Seus espectros de massas são apresentados nas Figuras 25 e 26.

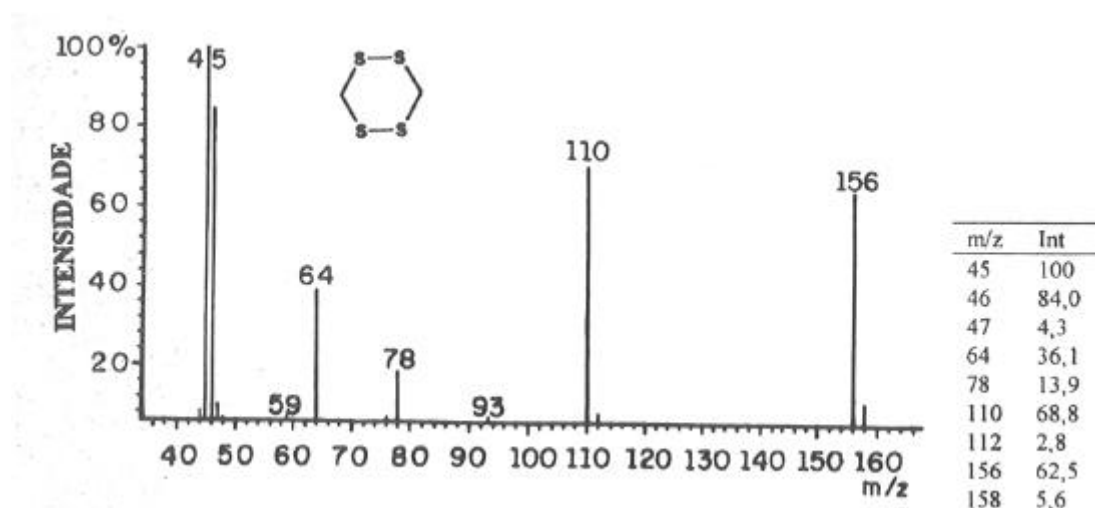


Figura 25 - Espectro de massas do polissulfeto cíclico 1,2,4,5-tetratiano [45].

No espectro de massas da sulfona [35] (Figura 23), o pico-base do espectro, m/z 61 ($\text{CH}_3 - \overset{+}{\text{S}} = \text{CH}_2$), também é formado a partir de uma clivagem α , com eliminação do grupo CH_3SO_2 . A composição dos fragmentos responsáveis pelos outros picos contidos no espectro de massas da substância já foi citada anteriormente: m/z 45 (HCS^+) e m/z 47 ($\text{CH}_2 = \overset{+}{\text{S}}\text{H}$) (páginas 44, 47, 51 e 53), m/z 63 (CH_3SO^+) (páginas 44, 47 e 54), m/z 81 ($\text{MeS}(\text{OH})_2^+$) (página 52).

4.3.1.1.7. Substâncias de massa molecular 156: 1,2,4,5-tetratiano [45] e 1-metilsulfinil-2,3-ditiabutano [50]

O polissulfeto cíclico 1,2,4,5-tetratiano [45](*) e o sulfóxido 1-metilsulfinil-2,3-ditiabutano [50], ambos com massa molecular 156, mostraram estar presentes no extrato por arraste a vapor das cascas. Seus espectros de massas são apresentados nas Figuras 25 e 26.

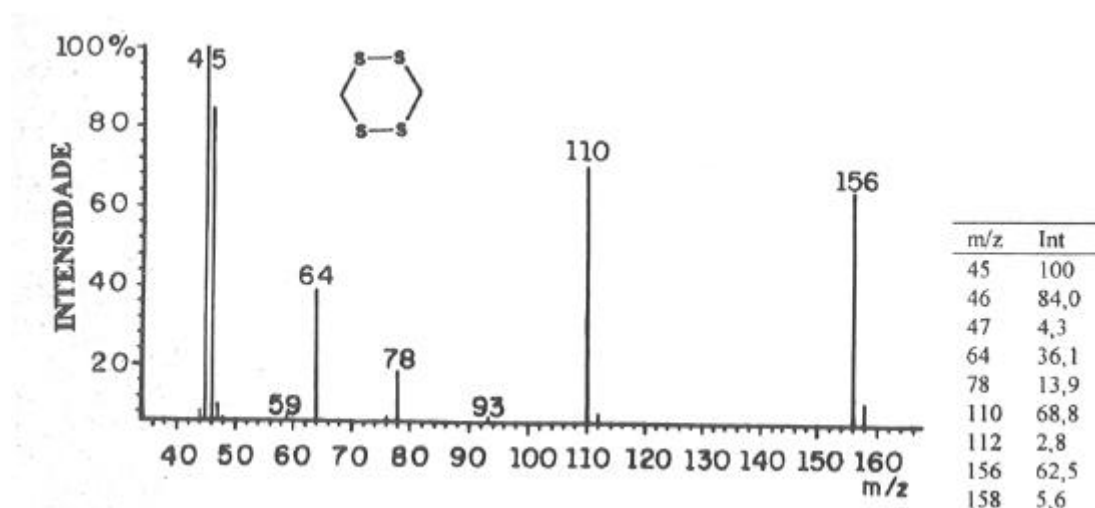


Figura 25 - Espectro de massas do polissulfeto cíclico 1,2,4,5-tetratiano [45].

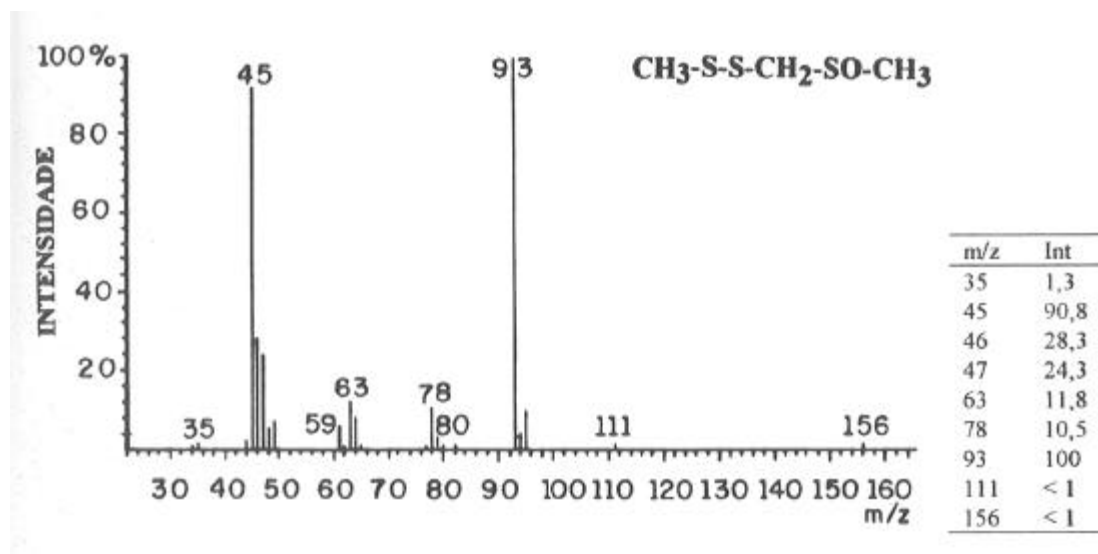
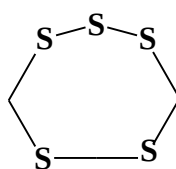


Figura 26 - Espectro de massas do sulfóxido 1-metilsulfinil-2,3-ditiabutano [50].

A substância 1,2,4,5-tetratiano [45] mostrou-se presente em quantidade muito pequena no extrato por arraste a vapor das cascas, como se pode verificar pelo cromatograma da Figura 12 (página 55); o pico correspondente ao composto é aquele com tempo de retenção de 29,26 minutos e de baixa intensidade. Referências sobre [45] como produto natural não foram encontradas, muito embora polissulfetos cíclicos já tenham sido isolados como substâncias naturais; cita-se como exemplo a lentionina, uma substância odorífera isolada de uma espécie de cogumelo comestível, *Shiitake lentinus edodes*, muito apreciado na Ásia, em especial na China e no Japão (MORITA e KOBAYASHI, 1966).

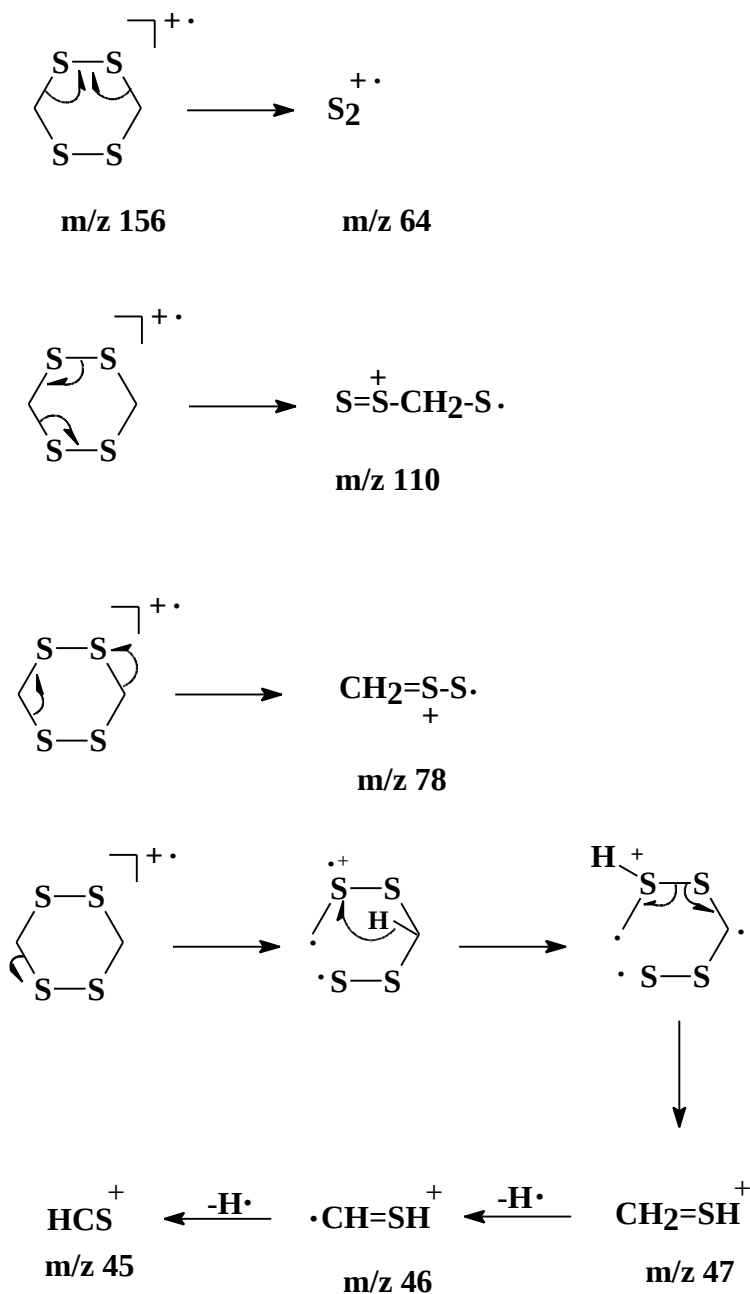


Lentionina

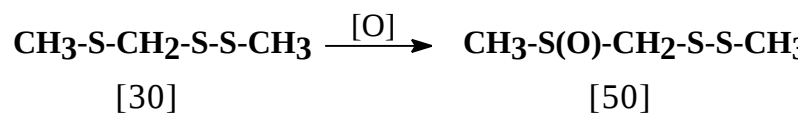
O espectro de massas do 1,2,4,5-tetratiano [45] (Figura 25) mostra como picos principais m/z 156 (pico do íon molecular), m/z 45 (HCS^+) (pico-base do espectro), m/z 46 (CH_2S^+), m/z 64 (S_2^+), m/z 78 (CH_2S^+) e m/z

110 ($\text{CH}_2\text{S}_3^{+\cdot}$). Todos estes picos também foram observados no espectro de massas de lentonina.

A interpretação dos picos observados no espectro de massas do 1,2,4,5 - tetratiano [45] é apresentada a seguir.



A oxidação do composto metiltiomitildissulfeto [30] explicaria a formação do sulfóxido [50].



A composição dos principais picos observados no espectro de massas da substância [50] (Figura 26), formados principalmente por clivagens α , foi mencionada anteriormente: m/z 45 (HCS^+) (páginas 44, 47, 51 e 53), m/z 63(CH_3SO^+) (páginas 44, 47 e 53), m/z 78 (CH_2S_2^+) (página 49) e m/z 93, pico base do espectro ($\text{CH}_3\text{S}_2\text{CH}_2^+$) (página 57).

4.3.1.1.8. Tetrassulfeto de metila (2,3,4,5-tetratiaexano) [36](*)

Na Figura 27 é mostrado o espectro de massas da substância tetrassulfeto de metila (2,3,4,5-tetratiaexano). Os picos de m/z 47, 79 e 111, separados entre si por 32 unidades de massa, são resultantes de processos de clivagem α . O esquema seguinte procura mostrar a composição dos fragmentos responsáveis por estes picos.

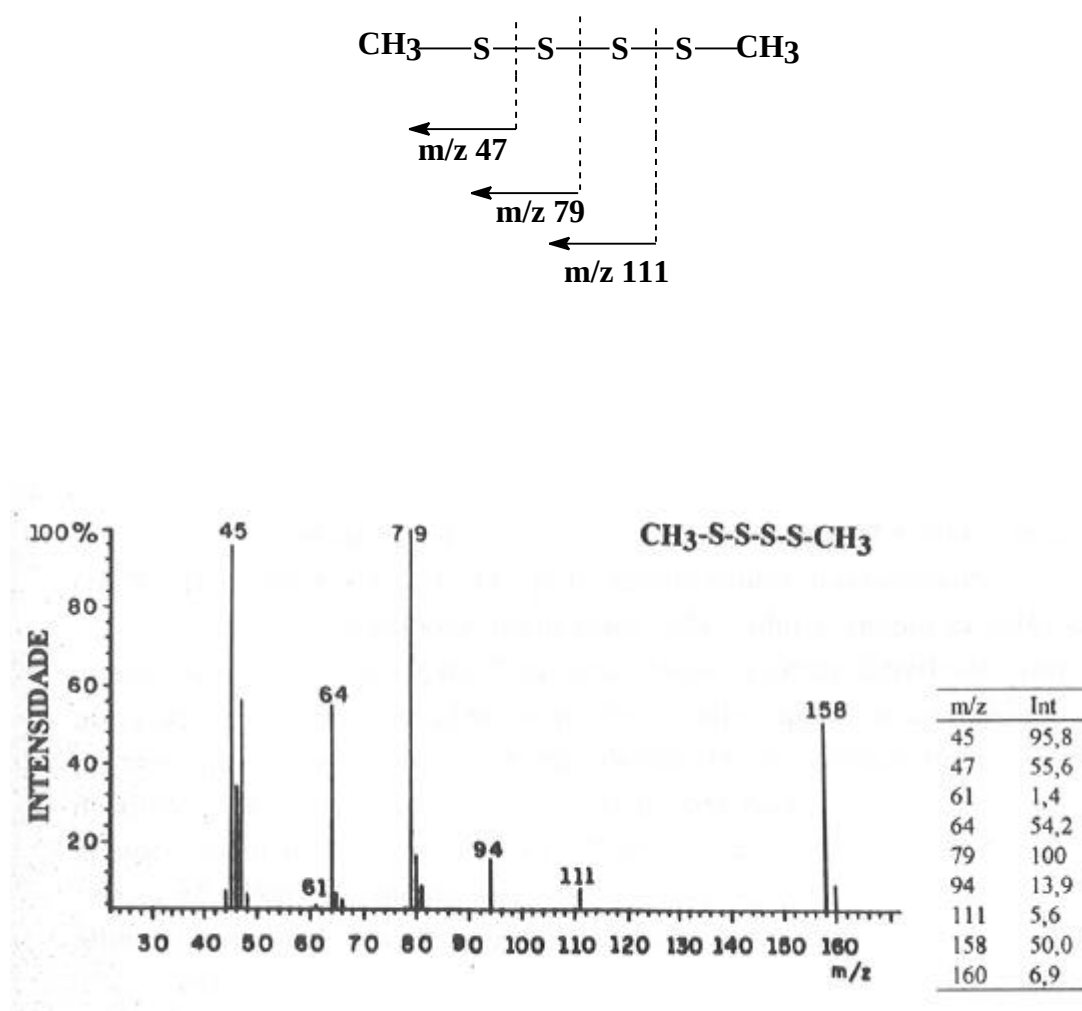
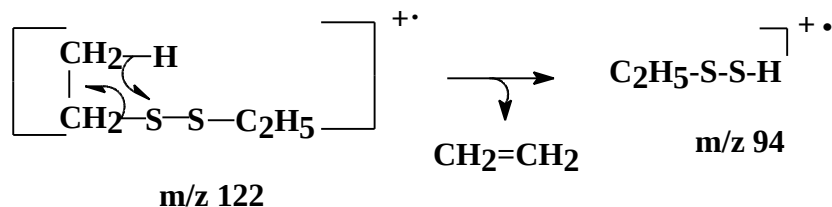
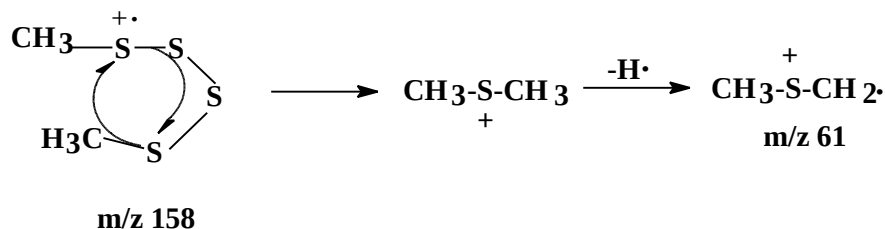
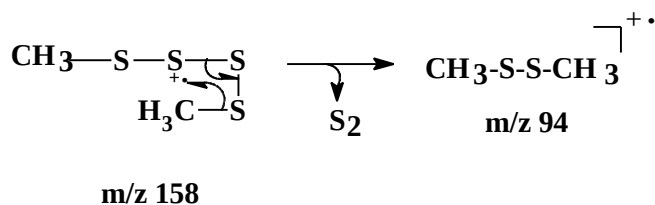


Figura 27 - Espectro de massas do tetrassulfeto de metila (2,3,4,5-tetratiaexano) [36].

BOWIE et al. (1966) propuseram um rearranjo para explicar o pico de m/z 94 observado no espectro de massas do dissulfeto de etila.



Por um mecanismo similar, podem-se explicar os picos de m/z 94 e m/z 61 observados no espectro de massas do tetrassulfeto de metila [36].



Os dois picos restantes, m/z 64 ($\text{S}_2^{+\bullet}$) (páginas 47 e 51) e m/z 45 (HCS^+) (páginas 44, 47, 51, 53), já foram discutidos anteriormente.

Os primeiros estudos conduzidos sobre alho e cebola envolveram procedimentos de destilação. O primeiro relato químico detalhado sobre a preparação e análise do óleo destilado de alho apareceu em 1844, e é provável que muitos séculos antes alquimistas e farmacêuticos tenham destilado bulbos de alho para produzir poções para o tratamento de uma grande variedade de enfermidades. Modernamente, os destilados de alho e cebola são itens de importância comercial para uso tanto em produtos alimentícios quanto em tratamentos de saúde (BLOCK et al., 1988).

Estudos químicos sobre a composição química do óleo de alho por cromatografia em fase gasosa e CG/EM mostraram a presença de uma família de compostos tioeterocíclicos e acíclicos, formados a partir da

decomposição térmica do composto dialil sulfeto, um dos componentes do óleo essencial de alho. O mecanismo para a formação dos compostos tioeterocíclicos (Figura 28) corresponde à adição de tioacroleína aos compostos Al_2S , Al_2S_2 e Al_2S_3 , em que **Al** corresponde ao grupo alil (BLOCK et al., 1988). A tioacroleína é formada a partir da decomposição de dialil sulfeto:

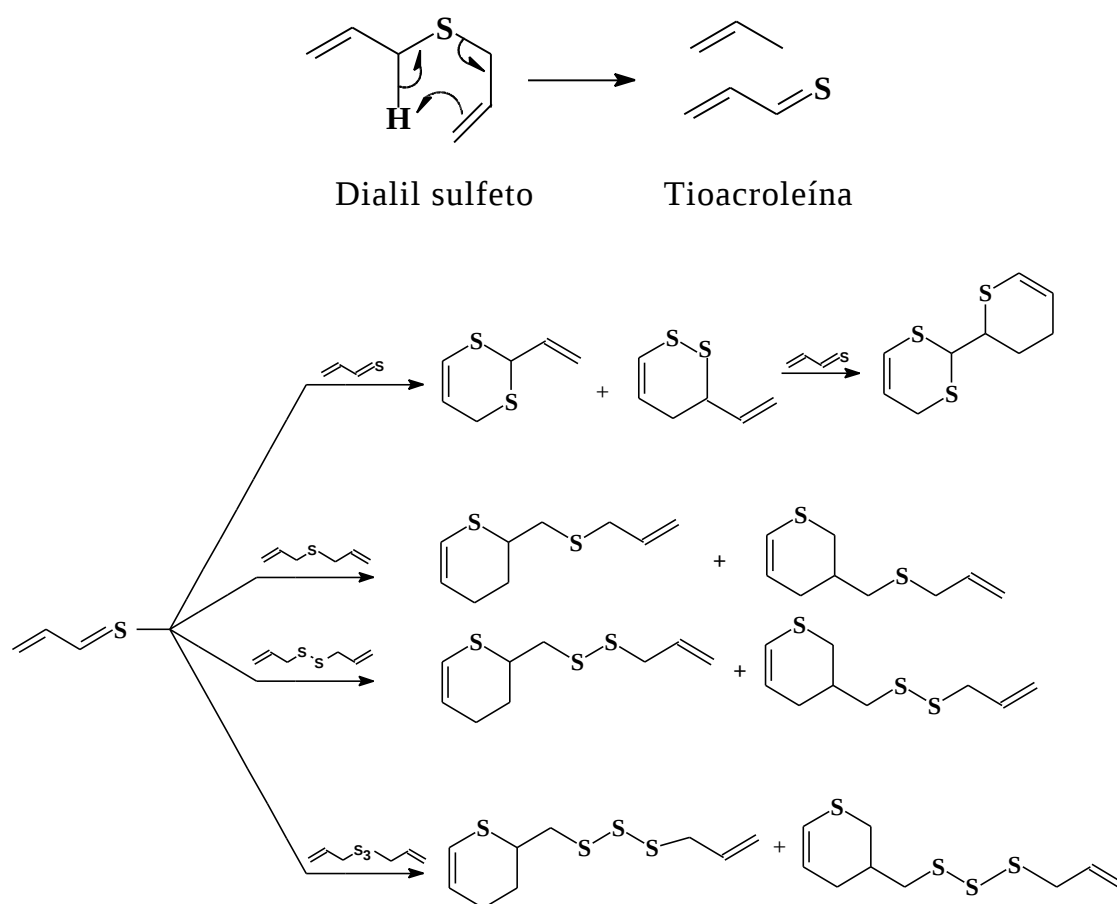


Figura 28 - Formação de compostos tioeterocíclicos no óleo essencial de alho.

Os compostos acíclicos seriam formados por processos via radical livre.

A análise do óleo essencial de alho por HPLC revelou a presença de polissulfetos com até seis átomos de enxofre (como, por exemplo, Al_2S_6), os quais são difíceis de serem detectados por Cromatografia em Fase Gasosa em razão da sua instabilidade térmica. Na Figura 29 tem-se o mecanismo proposto para a formação de um desses compostos identificados: o trissulfeto de alila (BLOCK et al., 1988).

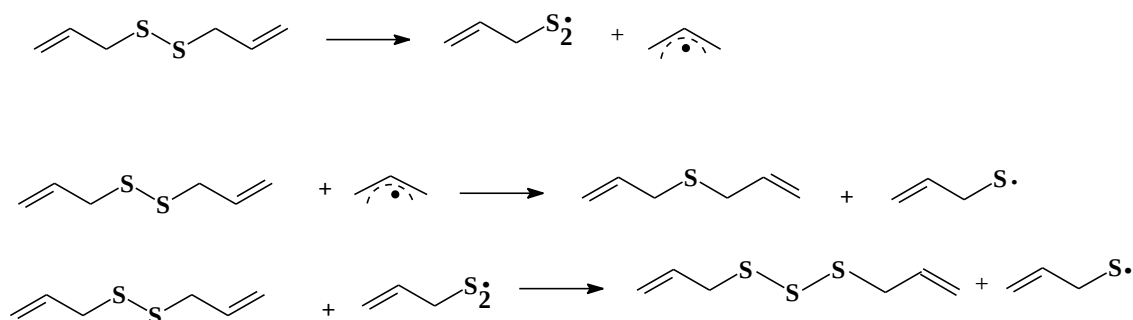
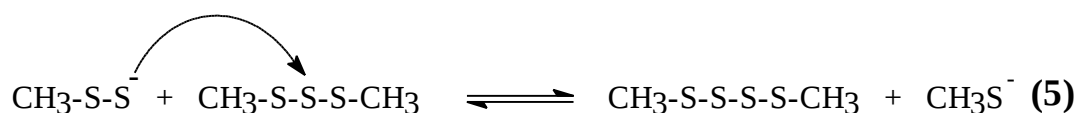


Figura 29 - Mecanismo via radical livre que explica a formação do trissulfeto de alila no óleo essencial de alho.

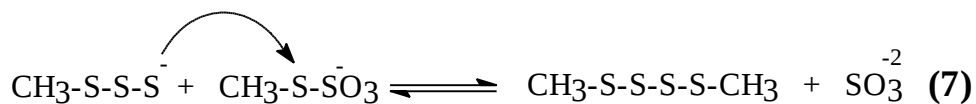
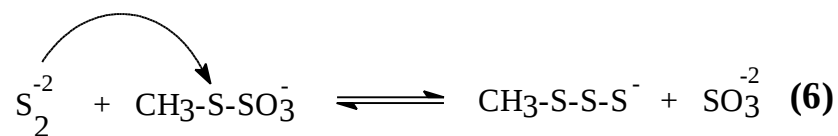
Deve ser observado que no mecanismo citado a formação dos radicais livres é proposta pela clivagem de ligações C-S, que são mais fracas do que as ligações S-S. No dissulfeto de alila a energia de ligação C-S é de 192,5 kJ/mol, sendo possível a sua ruptura por meio de pirólise, enquanto a ligação S-S possui uma energia de 259,4 kJ/mol, sendo sua ruptura possível somente por meio de fotólise (BLOCK, 1992).

Uma vez que os compostos tetrassulfeto de metila [36] e 1,2,4,5-tetratiano [45] foram observados somente no extrato por arraste a vapor das cascas, é provável que eles sejam o resultado de processos de decomposição de outros compostos organossulfurados também presentes no extrato.

A reação do sal S-metiltiosulfato de sódio com sulfeto de sódio mostrou ser um método conveniente para a obtenção de trissulfeto de metila [19], conforme considerações anteriores. No entanto, a reação também forma como produto secundário tetrassulfeto de metila [36], a partir de trissulfeto de metila [19]. O mecanismo proposto para a reação (equação 5) postula a participação de um ânion metil hidrodissulfeto (formado conforme mostrado na equação 1).



O tetrassulfeto de metila [36] pode ser obtido também pela reação de S-metiltiosulfato de sódio com dissulfeto de sódio, em vez de sulfeto de sódio (equações 6 e 7) (MILLIGAN et al., 1963).



4.3.1.1.9. Substâncias de massa molecular 172: 2,3,5,6,-
tetratiaeptano [41], 2,3,4,6-tetratiaeptano [42] e 1-
metilsulfonyl-2,3-diatibutano [52]

Dois polissulfetos alifáticos isoméricos, cada um deles contendo quatro átomos de enxofre em sua estrutura e uma sulfona, foram identificados nos diferentes extratos das folhas de *Gallesia gorazema*. Seus espectros de massas são apresentados nas Figuras 30, 31 e 32.

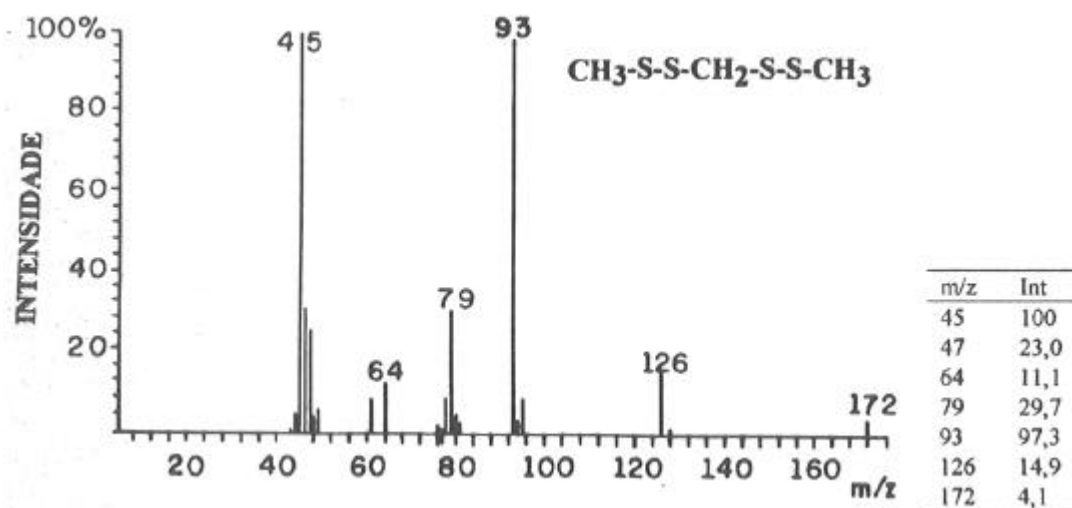


Figura 30 - Espectro de massas do polissulfeto (2,3,5,6-tetratiaeptano) [41].

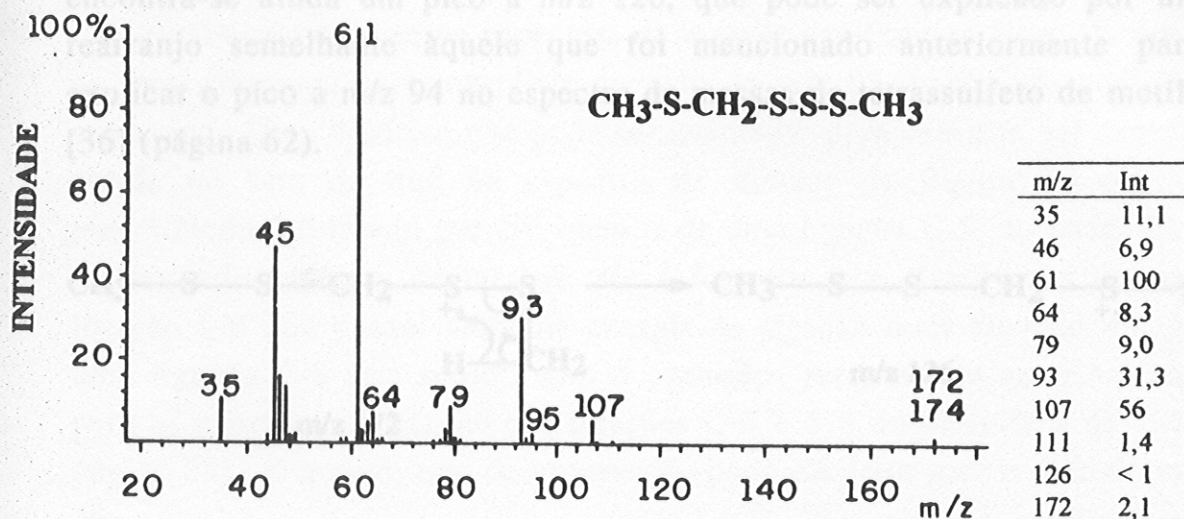


Figura 31 - Espectro de massas do polissulfeto (2,3,4,6-tetratiaeptano) [42].

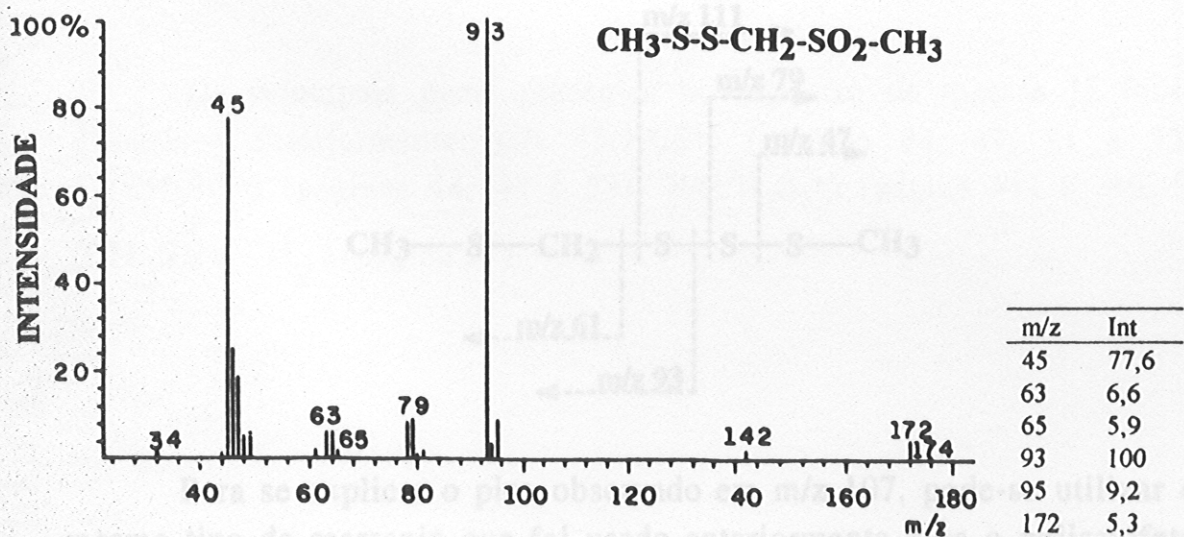
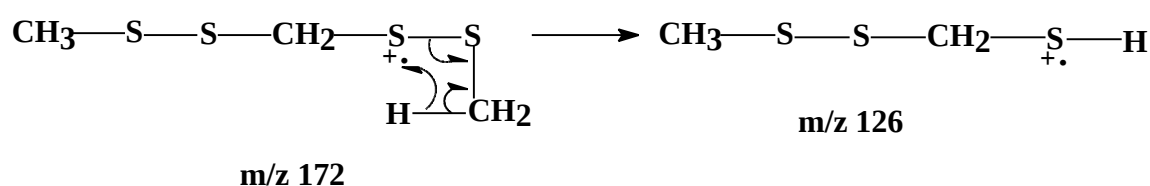
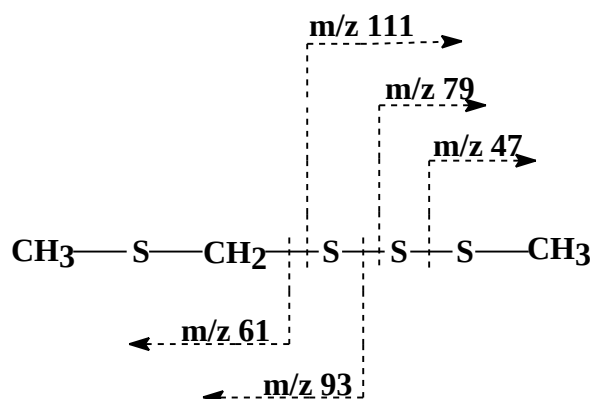


Figura 32 - Espectro de massas da sulfona 1-metilsulfonil-2,3 ditiabutano [52].

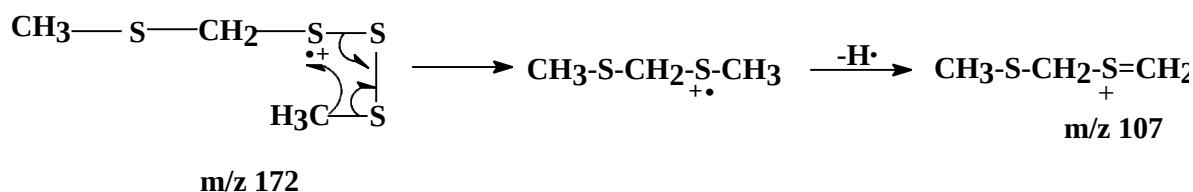
A simetria observada na estrutura do primeiro polissulfeto [41] é refletida em seu espectro de massas (Figura 30), que apresenta picos muito intensos para m/z 45 (HCS^+ , formado a partir de CH_3S^+ pela eliminação de hidrogênio) e m/z 93 ($\text{CH}_3-\text{S}-\text{S}^+=\text{CH}_2$, formado diretamente por meio de uma clivagem α). Além dos picos a m/z 79 (CH_3S_2^+) e m/z 64 (S_2^+), encontra-se ainda um pico a m/z 126, que pode ser explicado por um rearranjo semelhante àquele que foi mencionado anteriormente para explicar o pico a m/z 94 no espectro de massas do tetrassulfeto de metila [36] (página 62).



Muito semelhante ao que foi observado no espectro de massas do composto tetrassulfeto de metila, no espectro de massas da Figura 31, referente ao tetrassulfeto alifático [42], nota-se a presença de picos de m/z 47, 79 e m/z 111, separados por 32 unidades de massa e formados a partir de processos de clivagem α , além dos picos m/z 61 e 93. A seguir é mostrada a composição de todos os fragmentos responsáveis por estes picos.

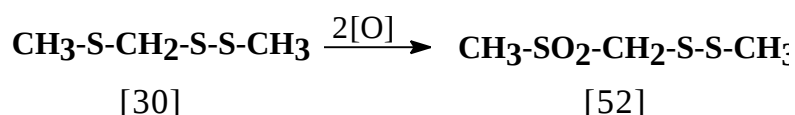


Para se explicar o pico observado em m/z 107, pode-se utilizar o mesmo tipo de rearranjo que foi usado anteriormente para o polissulfeto 2,3,5,6-tetratiaeptano [41].



Comparando-se os espectros de massas das Figuras 30 e 31, nota-se uma diferença na intensidade do pico de m/z 93, observada nos dois espectros. Uma hipótese que pode ser aventada para explicar tal aspecto reside no fato de que no espectro de massas da Figura 30 o pico mencionado é formado por clivagem α de uma ligação C-S, ao passo que, no segundo espectro de massas, ele é formado por clivagem α de uma ligação S-S que possui valor de energia de ligação mais elevado do que uma ligação C-S (em acordo com o exemplo mencionado anteriormente para as energias de ligação das ligações C-S e S-S do dissulfeto de alila, página 64). O mesmo tipo de observação pode ser feito para o pico de m/z 79.

A oxidação do composto metiltiometildissulfeto [30], segundo a reação equacionada a seguir, seria uma possível explicação para a formação do composto [52]:



Os principais picos presentes no espectro de massas já foram discutidos anteriormente: m/z 45(HCS^+) (páginas 44, 47, 51 e 53), 63(CH_3SO^+) (páginas 44, 47 e 53), 79(CH_3S_2^+) (página 51) e m/z 93 ($\text{CH}_3\text{SS}^+=\text{CH}_2$) (página 57).

4.3.1.10. *Polissulfetos de massa molecular 186: 2,4,5,7-tetratiaoctano (bis(metiltiometil)dissulfeto), 2,3,5,7-tetratiaoctano e 2,3,5,6-tetratiaoctano*

Analisando o óleo essencial das folhas de *Gallesia integrifolia*, AKISUE et al. (1984) identificaram um polissulfeto de quatro átomos de enxofre. Os dados da espectrometria de massas, do infravermelho e da ressonância magnética nuclear (RMN), permitiram identificar este polissulfeto como sendo bis(metiltiometil)dissulfeto (2,4,5,7-tetratiaoctano) [54].



Bis(metiltiometil)dissulfeto (2,4,5,7-tetratiaoctano) [54]

A mesma substância também mostrou-se presente nos extratos etéreos e por arraste a vapor das cascas de *Gallesia gorazema*.

Observando sua estrutura, seria de esperar picos bastante intensos para m/z 93 ($\text{CH}_3\text{-S-CH}=\text{S}^+\text{H}$) e m/z 61 ($\text{CH}_3\text{-S}^+=\text{CH}_2$), em função da simetria do composto. No entanto, a formação do pico a m/z 61 é bastante favorecida, provavelmente em razão do fator mencionado anteriormente, de que a energia da ligação C-S é menor do que a energia da ligação S-S. Os outros picos observados no espectro de massas da Figura 33 podem ser explicados segundo as fragmentações mostradas a seguir.

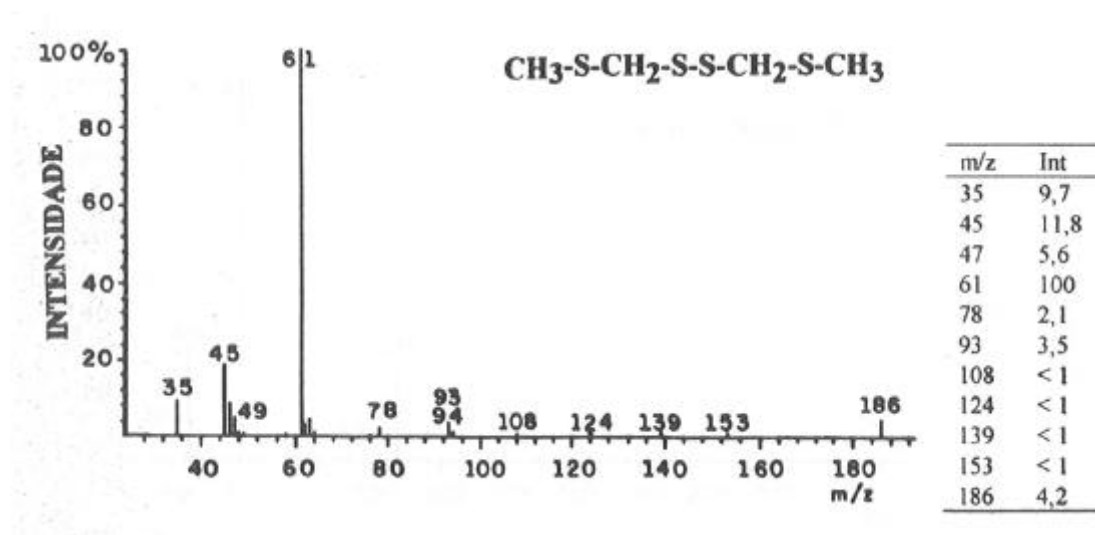
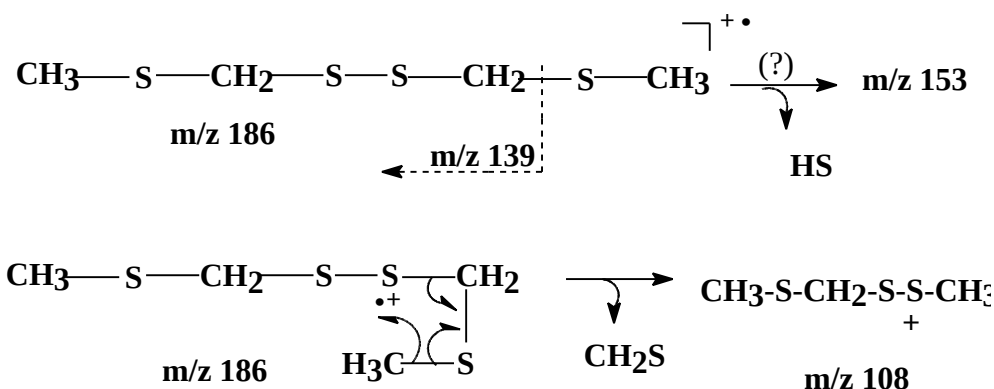


Figura 33 - Espectro de massas do polissulfeto bis(metiltiometil) dissulfeto (2,4,5,7-tetratiaoctano) [54].



O bis(metiltiometil)dissulfeto [54] foi obtido, em substancial quantidade, como um produto secundário da reação usada para produzir bis(metiltiometil)tetrassulfeto, por meio da reação entre metiltiometilmercaptana e monocloreto de enxofre, em benzeno seco, na presença de piridina. A obtenção do dissulfeto puro foi possível após destilação fracionada sob alto vácuo da mistura reacional. A partir de 5,2 gramas de metiltiometilmercaptana, obteve-se 1,54 grama de bis(metiltiometil)dissulfeto, um líquido de cor amarela e com um leve odor aliáceo (ALTAMURA et al., 1963).

O cromatograma da Figura 11 (página 42) mostra a presença de dois picos de baixa intensidade com tempos de retenção de 33,53 minutos (compostos [53]) e 35,98 (compostos [60]). Os espectros de massas das substâncias correspondentes a estes picos são apresentados nas Figuras 34 e 35, respectivamente.

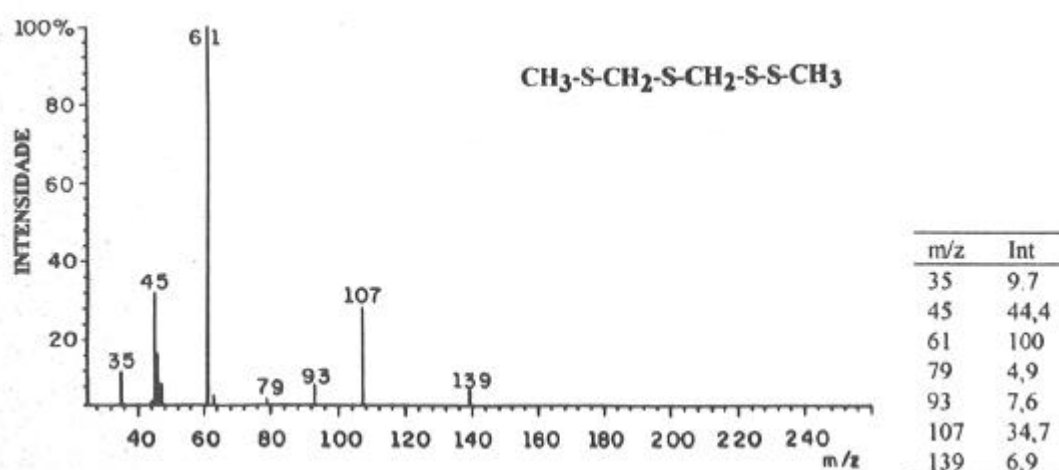


Figura 34 - Espectro de massas da substância 2,3,5,7-tetratiaoctano [53].

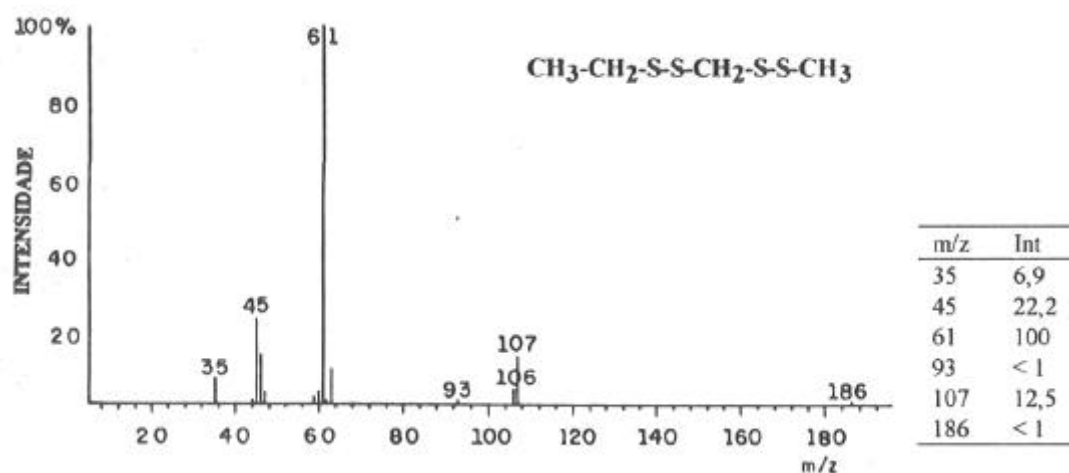
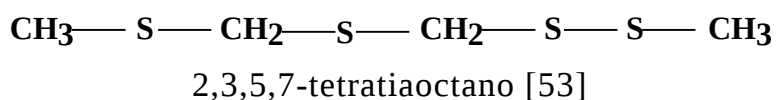
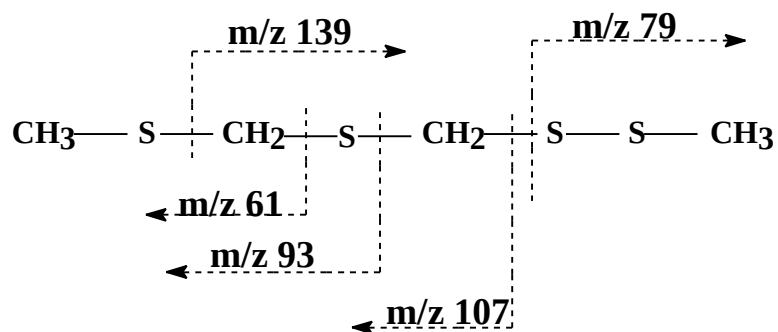


Figura 35 - Espectro de massas da substância 2,3,5,6-tetratiaoctano [60].

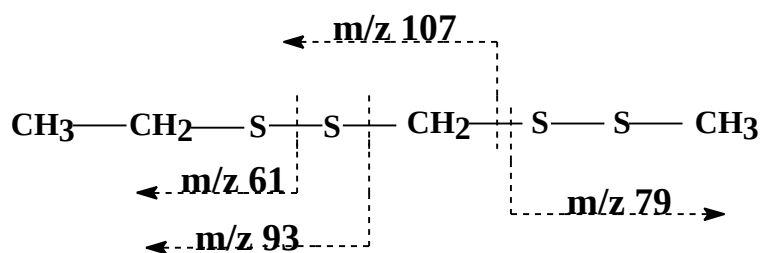
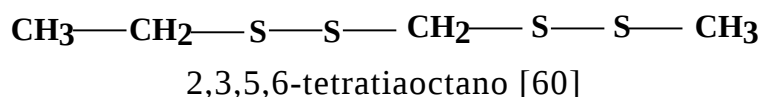
Muito embora o pico do íon molecular do composto [53] não esteja presente no espectro de massas da Figura 34, sugere-se que a massa molecular da substância seja 186. Dois argumentos podem ser utilizados para dar suporte a essa hipótese. O tempo de retenção da substância [53] (33,53 minutos) é muito próximo ao tempo de retenção do composto [54] (34,07 minutos). Além disso, o espectro de massas da Figura 34, referente ao composto [53], apresenta semelhanças com o espectro de massas do composto [54] (Figura 33). Praticamente todos os picos observados no espectro da substância [54] estão presentes no espectro do composto [53], havendo diferenças quanto à intensidade desses picos. Desse modo, assumindo-se que [53] corresponda a um isômero de [54] e analisando-se o espectro da Figura 34, sugere-se que o composto [53] corresponda ao polissulfeto 2,3,5,7-tetratiaoctano.



As fragmentações que procuram explicar os principais picos registrados no espectro da Figura 34 são apresentadas a seguir.



Outra estrutura, também isomérica, do polissulfeto bis (metiltiometil)dissulfeto [54], pôde ser proposta, a partir da análise do espectro de massas da Figura 35, como sendo correspondente ao composto 2,3,5,6-tetratiaoctano [60]. A seguir são mostradas as fragmentações que procuram explicar os principais picos observados no espectro da Figura 35.



Observa-se que a intensidade do pico de m/z 107 é diferenciada nos espectros das Figuras 34 e 35. Uma possível explicação para essa diferença talvez seja o fato de que para a substância 2,3,5,6-tetratiaoctano [60] o fragmento de m/z 107 corresponde a um cátion, formado a partir de uma clivagem α , apresentando em sua estrutura um sistema C-S-S-C. Nesse caso, a clivagem para formação deste cátion seria menos favorecida do que no caso do polissulfeto 2,3,5,7-tetratiaoctano [53], uma vez que o ângulo diedral próximo a 90° do sistema C-S-S-C impede a deslocalização pelo segundo enxofre, ao mesmo tempo em que a disponibilidade eletrônica sobre o primeiro enxofre é diminuída por efeitos indutivos, conforme comentado anteriormente na discussão do composto metiltiometildissulfeto [30] (página 57). Com relação ao pico a m/z 139, ele está ausente no espectro de massas do polissulfeto 2,3,5,6-tetratiaoctano [60], provavelmente em virtude do fato de que neste

polissulfeto esse pico seria formado a partir de uma clivagem S-S, o que é mais dificultado em função da maior força dessa ligação. No caso do polissulfeto 2,3,5,7-tetratiaoctano, o fragmento de m/z 139 seria formado por uma clivagem de uma ligação C-S, de menor energia de ligação, sendo, portanto, mais facilitada.

4.3.1.1.11. 1-metilsulfinil-2,3,5-tritiaoexano [74]

O valor da massa molecular da substância [74] corresponde a um acréscimo de dezesseis unidades de massa (um átomo de oxigênio) ao valor da massa molecular 186. Sendo assim, pode-se sugerir que este composto seja formado a partir de um processo oxidação de algum dos isômero de massa molecular 186, dentre os comentados anteriormente. A estrutura $\text{CH}_3\text{-S(O)-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-S-CH}_3$ [74] corresponde a um produto de oxidação do composto bis (metiltiometil)dissulfeto [54], apresenta massa molecular 202 e está de acordo com os principais picos observados no espectro da Figura 36.

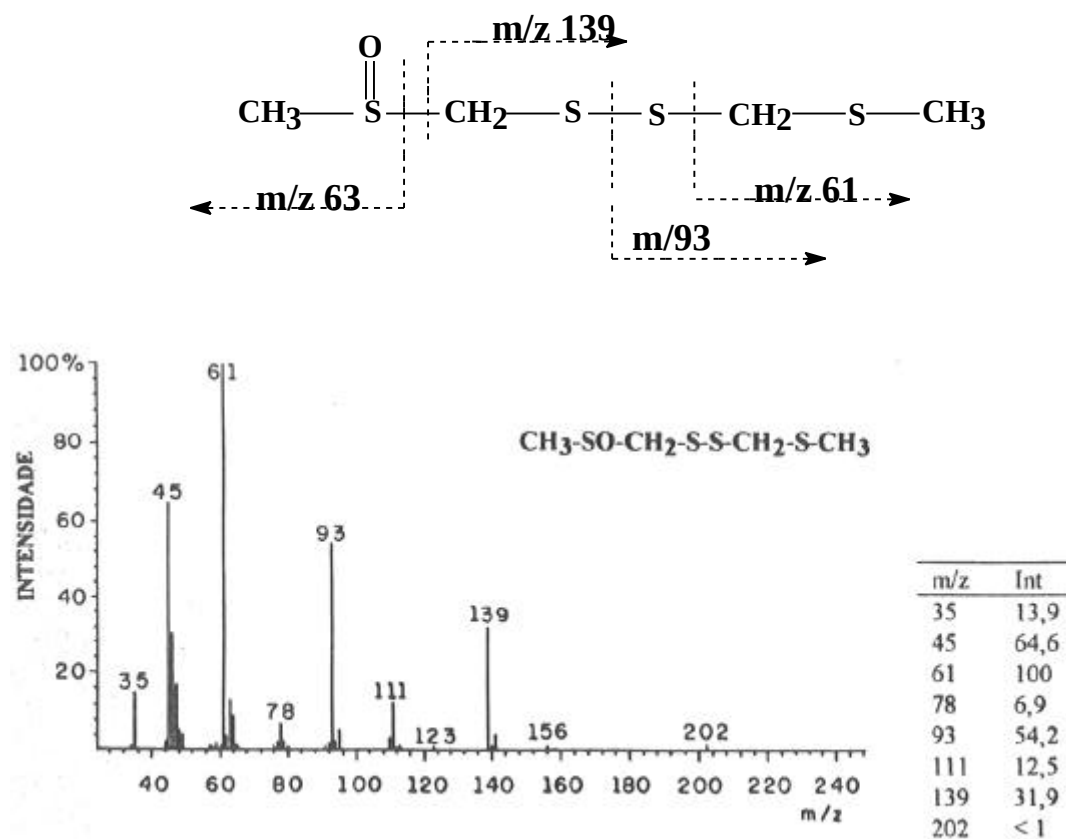
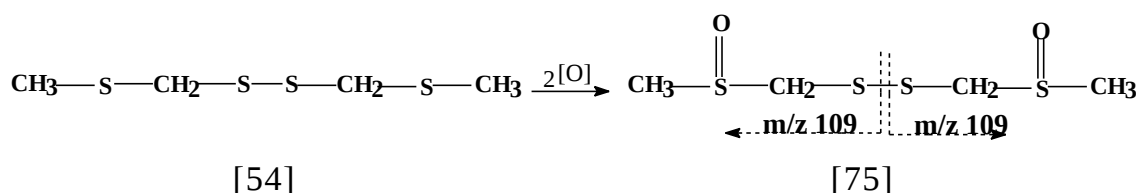


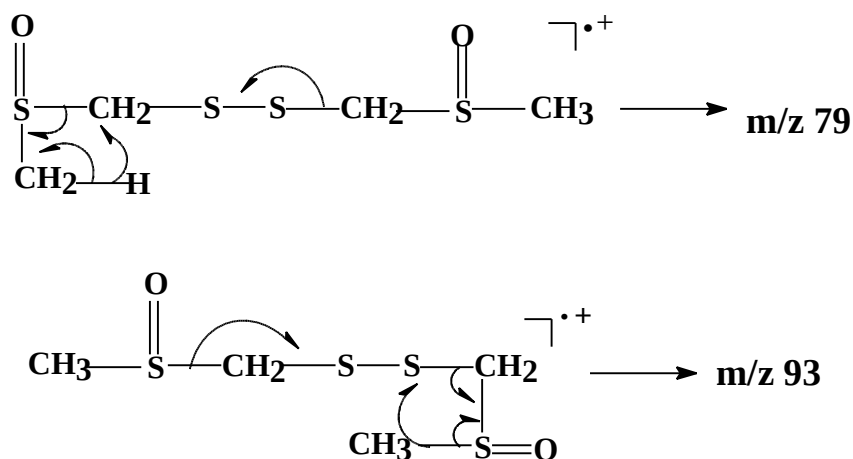
Figura 36 - Espectro de massas do sulfóxido [74] 1-metilsulfinil-2,3,5-tritiaoexano.

4.3.1.1.12. *Substâncias de massa molecular 218:1,4-metilsulfinil-2,3-ditiabutano [75], 2,3,4,6,8-pentatianonano [68], 2,3,5,6,8-pentatianonano [70] e 2,4,5,6,8-pentatianonano [79]*

Uma inspeção do espectro de massas da Figura 37 sugere que o composto [75], correspondente a este espectro, seja simétrico. Isso pode ser observado por meio do pico de m/z 109, cuja massa corresponde à metade do valor da massa do íon molecular (m/z 218). Desse modo, tomando-se o composto bis(metiltiometil)dissulfeto [54], e o fato de ele ser simétrico, uma oxidação dos dois átomos de enxofre ligados aos grupos metila da molécula levaria à formação do sulfóxido 1,4-metilsulfinil-2,3-ditiabutano, que pode ser fragmentado simetricamente para produzir o pico de m/z 109.



A simetria deste sulfóxido [75] explica também as elevadas intensidades observadas para os picos de m/z 63 (CH_3SO^+) e m/z 45 (HCS^+). A intensidade destes picos é maior se comparada com a intensidade do pico de m/z 109, em razão de eles serem formados por clivagem α de ligações C-S, cuja energia é menor do que as ligações S-S, as quais são rompidas para dar origem ao pico de m/z 109. Os picos de m/z 79 e m/z 93 presentes no espectro da Figura 37 podem ser racionalizados como apresentado a seguir.



Segundo BUDZIKIEWICZ et al. (1967), o pico de m/z 186 observado no espectro de massas do difenilsulfóxido (massa molecular 202) seria proveniente da eliminação de um átomo de oxigênio.

Assim sendo, no espectro de massas da Figura 37, o pico de m/z 139 pode ser racionalizado como sendo resultante de uma clivagem α , com eliminação de CH_3SO e posterior perda de um átomo de oxigênio.

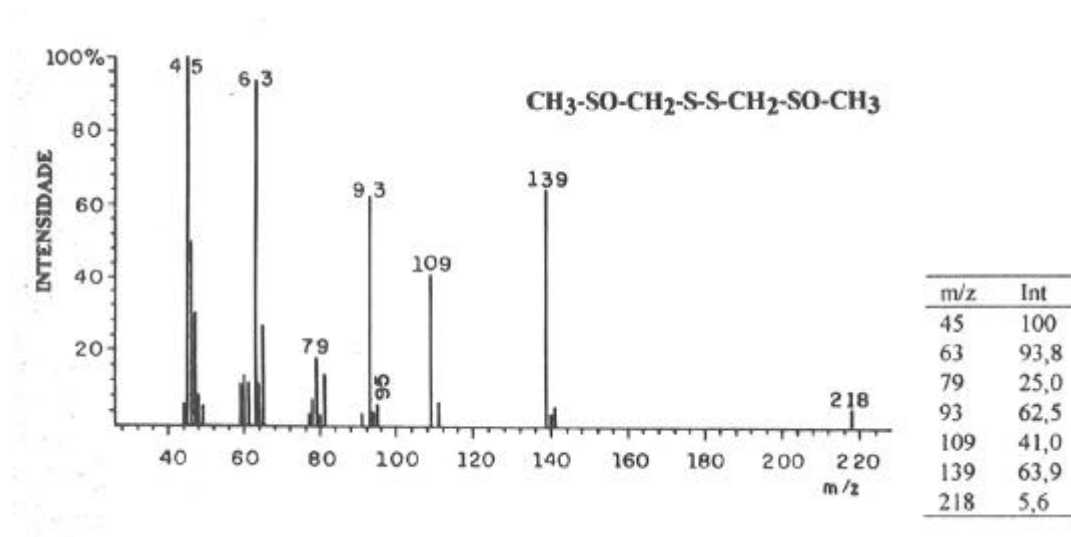
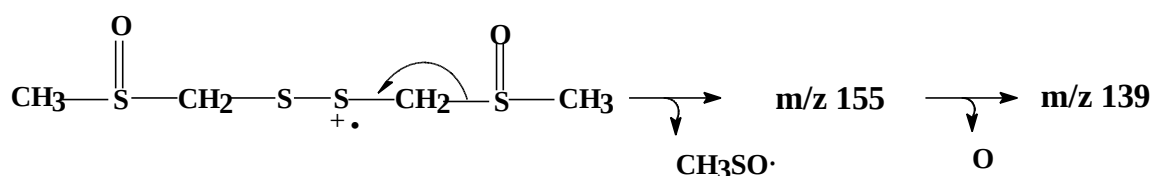


Figura 37 - Espectro de massas do sulfóxido 1,4-metilsulfinil-2,3-ditiabutano [75].

Ainda com relação à massa molecular 218, foi proposta a estrutura de três polissulfetos isoméricos: 2,3,4,6,8-pentatianonano [68] (tempo de retenção de 41,09 minutos), 2,3,5,6,8 pentatianonano [70] (tempo de retenção de 41,51 minutos) e 2,4,5,6,8-pentatianonano [79] (tempo de retenção de 43,54 minutos).

Na Figura 38 é mostrado o espectro de massas do polissulfeto 2,4,5,6,8-pentatianonano [79].

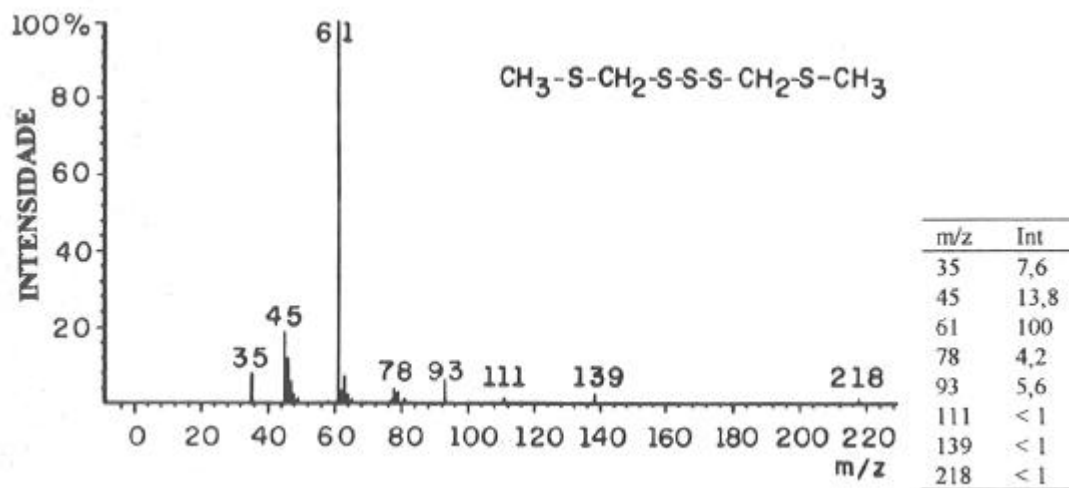
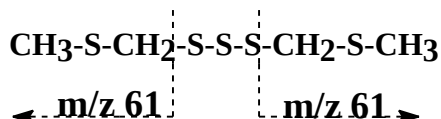


Figura 38 - Espectro de massas do polissulfeto 2,4,5,6,8-pentatianoano [79].

Conforme pode ser observado pelo espectro anterior, o polissulfeto [79] se fragmenta de modo a produzir praticamente um único pico no espectro (m/z 61, pico-base), uma vez que a intensidade dos demais picos é muito reduzida. A estrutura do composto está de acordo com as observações descritas. A molécula simétrica apresenta duas posições de clivagem de ligações C-S que resultariam no pico de m/z 61.



Duas posições de clivagem na molécula também resultariam na formação do pico m/z 93; porém estas são menos favorecidas, em razão de a energia da ligação S-S ser maior do que uma ligação C-S. Os outros picos de menor intensidade, como m/z 78, 111 e 139, seriam devidos a rearranjos.

Na Figura 39, a seguir, encontra-se ilustrado o espectro de massas do polissulfeto 2,3,5,6,8 pentatianoano [70].

A simples análise estrutural do composto revela a origem de praticamente todos os picos observados no espectro da Figura 39. Comparado com o espectro de massas da Figura 38, nota-se um aumento da intensidade dos picos de m/z 93 e 139. Mais uma vez o argumento que

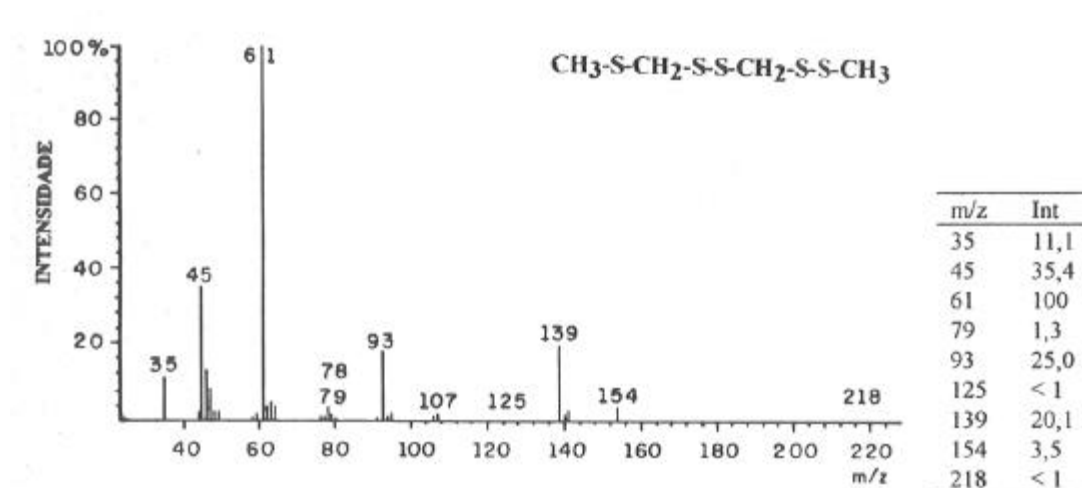
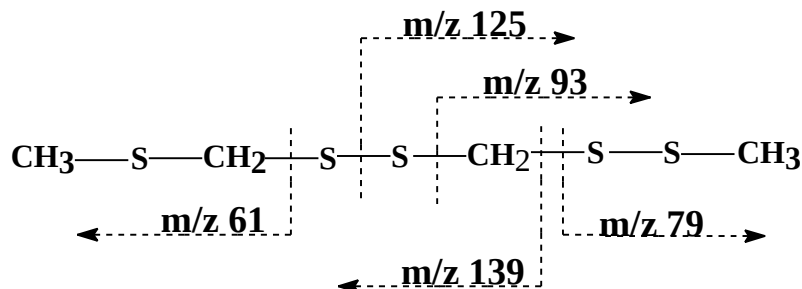


Figura 39 - Espectro de massas do polissulfeto 2,3,5,6,8-pentatitanonano [70].

pode ser utilizado para explicação deste fato está nas energias de ligação S-S e C-S.



O pico observado, a m/z 154, é devido à eliminação de S_2 , a partir do pico do íon molecular de m/z 218.

O espectro de massas do polissulfeto 2,3,4,6,8-pentatitanonano [68] é mostrado na Figura 40.

Muito embora nesse último espectro não se observe a presença do pico do íon molecular, sugere-se que a massa molecular do composto [68] também possua o valor de 218. Três argumentos podem ser mencionados para sustentar esta hipótese. O tempo de retenção do composto [68] (41,09 minutos) é muito próximo ao do composto [70] (41,51 minutos). Além disso, notam-se muitas semelhanças entre os espectros de massas dos compostos [68] e [70]; os dois espectros apresentam praticamente os

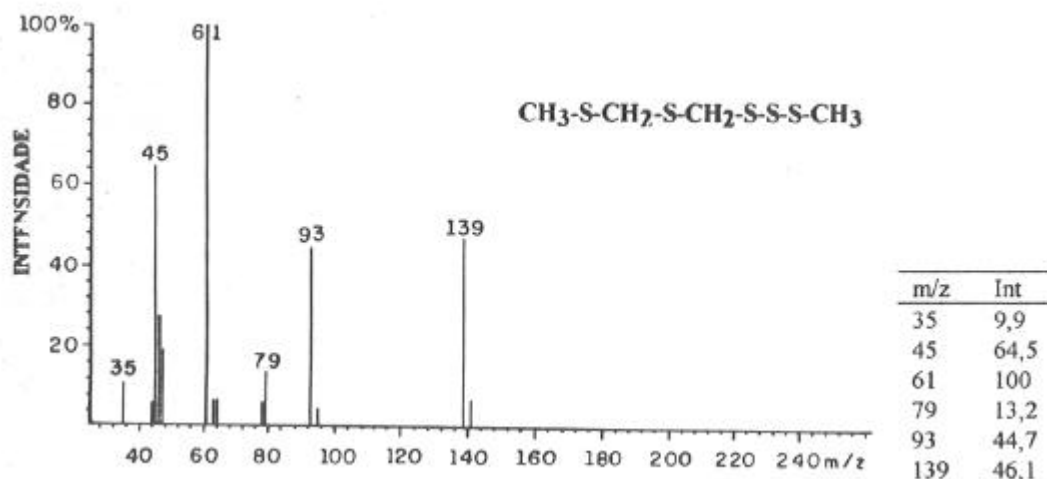
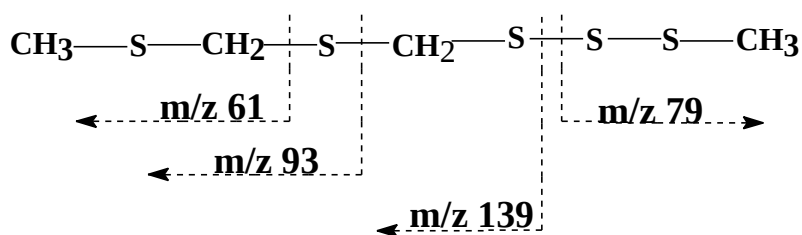


Figura 40 - Espectro de massas do polissulfeto 2,3,4,6,8-pentatianonano [68].

mesmos picos, diferindo quanto às suas intensidades. Finalmente, deve-se notar que a soma dos valores de m/z dos picos de m/z 139 e 79 resulta exatamente no valor 218, que seria o valor de m/z do pico do íon molecular. Assim, tomando-se que a massa molecular de [68] seja 218 e interpretando-se o espectro de massas da Figura 40, sugere-se que o composto [68] corresponda a um isômero do composto [70] e ao polissulfeto 2,3,4,6,8-pentatianonano [68].

Observa-se no espectro de massas da Figura 40 que a intensidade dos picos m/z 139 e m/z 93 foi bastante aumentada em relação à intensidade destes mesmos picos no espectro de massas dos polissulfetos [79] e [70]. Com relação ao pico m/z 93, no composto [79] o mesmo é formado a partir da clivagem de uma ligação S-S, que, como já argumentado, apresenta uma energia mais elevada do que uma ligação C-S. Já no composto [70] a ligação clivada para dar origem ao pico a m/z 93 corresponde a uma ligação C-S, porém esse composto apresenta em sua estrutura o sistema C-S-S-C (conforme discutido para o composto metiltiomeltildissulfeto [30], página 57). Nenhum dos fatores mencionados anteriormente é observado na formação do pico m/z 93 do composto [68]. O pico a m/z 139 do polissulfeto [70] também apresenta o sistema C-S-S-C, e, no polissulfeto [79], esse pico teria de ser formado por um rearranjo pouco provável de ocorrer, o que resultou em uma baixíssima intensidade

do pico m/z 139 em seu espectro. Nenhum desses dois fatores mencionados é observado na formação do pico de m/z 139 no composto [68].



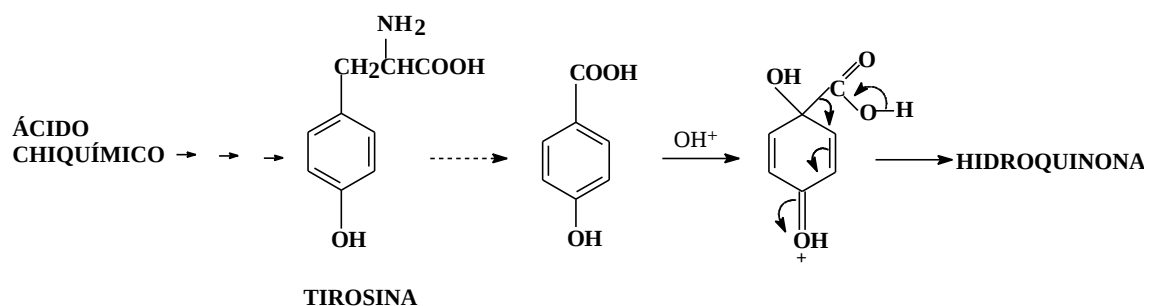
4.3.1.2. Compostos não-sulfurados identificados

4.3.1.2.1. Hidroquinona [38](*)

A expressão “compostos fenólicos” abrange uma vasta quantidade de substâncias orgânicas que são compostos aromáticos com substituintes hidroxila. Muitas são as classes de compostos fenólicos naturais, citando-se como exemplos as cumarinas, os isoflavonóides e as xantonas.

Nos extratos etéreos das folhas e das cascas foi identificado o composto fenólico 1,4-diidroxibenzeno (ou hidroquinona) [38]. Esta substância ocorre em besouros bombardeiros, onde funciona como o precursor da substância tóxica benzoquinona, que é formada dentro do besouro por oxidação realizada por peroxidase e expelida a alta temperatura contra algum predador (MANN et al., 1994).

A hidroquinona [38] já foi isolada de plantas, como por exemplo *Pyrola rotundifolia*, e também pode ser obtida pela hidrólise do tanino de plantas (DICTIONARY OF NATURAL PRODUCTS, 1994). A biossíntese da substância, segundo GEISMANN e CROUT (1969), pode ser realizada a partir do aminoácido tirosina, via rota do ácido chiquímico, por um processo envolvendo um ataque eletrofílico do oxigênio, aqui convenientemente representado por OH^+ .



Na Figura 41 é apresentado o espectro de massas do composto [38]. O pico-base do espectro, m/z 110, corresponde também ao pico do íon molecular. Um rearranjo de hidrogênio deste íon dá origem a um intermediário carbonilado que pode eliminar uma molécula de monóxido de carbono (CO), dando origem ao pico de m/z 82, ou eliminar uma molécula de CO juntamente com um átomo de hidrogênio, dando origem ao pico de m/z 81. A partir do pico de m/z 81, uma nova molécula de CO pode ser eliminada, resultando no pico de m/z 53. Este último pode sofrer a perda de 14 unidades de massa (na forma de CH_2), produzindo o pico de m/z 39.

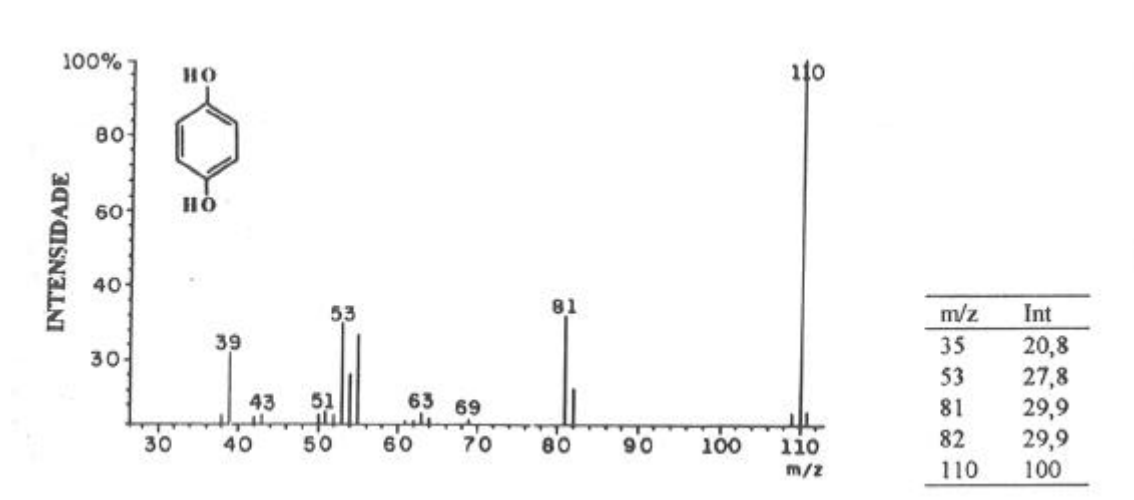
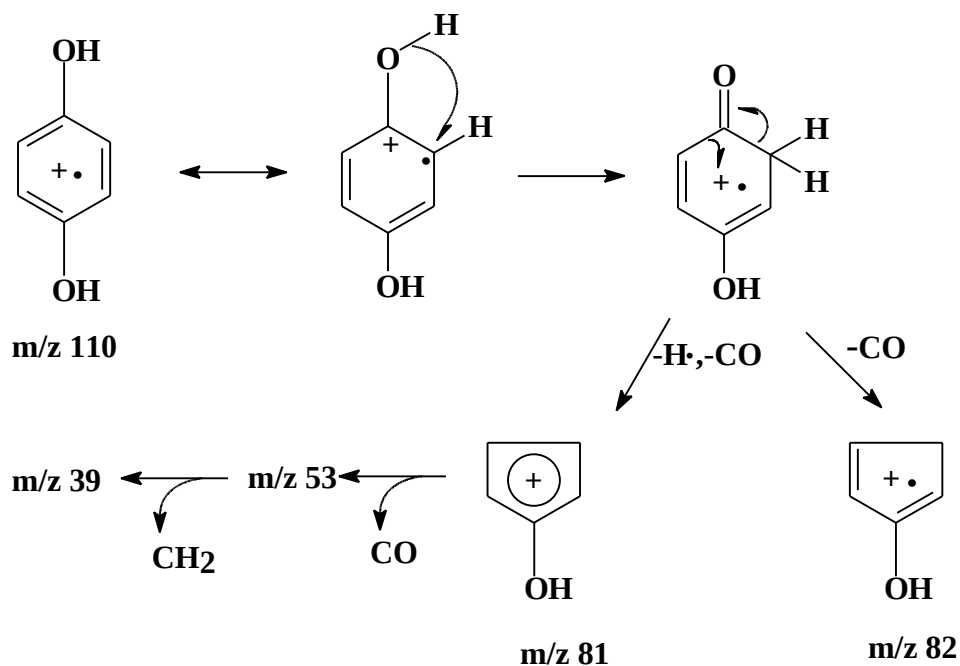


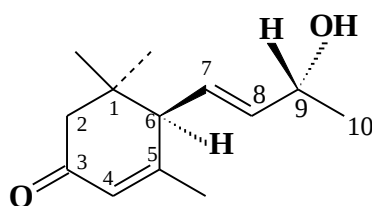
Figura 41 - Espectro de massas da hidroquinona [38].

Uma interpretação para a formação dos principais fragmentos registrados no espectro de massas da hidroquinona é dada a seguir.



4.3.1.2.2. 3-oxo- α -ionol [62](*)

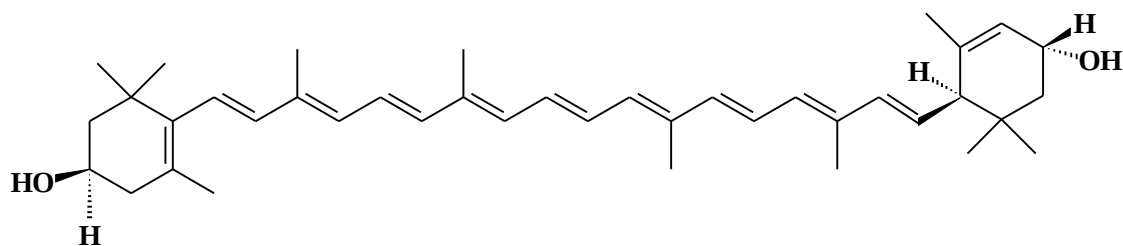
AASEN et al. (1973) identificaram 3-oxo- α -ionol [62] como um dos constituintes voláteis de *Nicotiana tabacum* L. (tabaco). O composto mostrou um elevado ângulo de rotação ótica ($[\alpha]_{\text{D}} + 177^\circ$) em virtude da presença de dois centros assimétricos, C (6) e C (9), ambos possuindo configuração R.



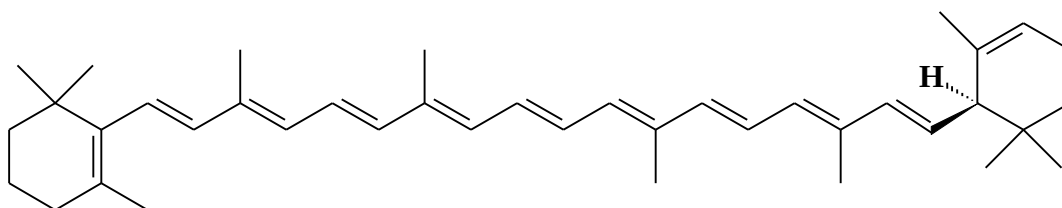
3-oxo- α -ionol ((9R) - 9- hidroxi-4,7 E - megastigmadien-3-ona) isolado de tabaco.

Ainda segundo AASEN et al. (1973), muitos isoprenóides cíclicos e acíclicos constituintes do tabaco possuem como potenciais precursores terpenóides superiores. Nesse caso, postula-se que o composto 3-oxo- α -ionol possa ser biossinteticamente formado a partir do α -caroteno e da

luteína, ambos também constituintes do tabaco, uma vez que o α -caroteno, a luteína e o composto 3-oxo- α -ionol possuem a mesma configuração na posição 6.



Luteína



α -caroteno

No extrato etéreo das folhas de *Gallesia gorazema* identificou-se 3-oxo- α -ionol [62] como um de seus componentes.

O fato mais importante observado no espectro de massas de 3-oxo- α -ionol (Figura 42) é a grande intensidade do pico de m/z 108 (pico-base do espectro), cuja formação pode ser explicada conforme a fragmentação mostrada a seguir.

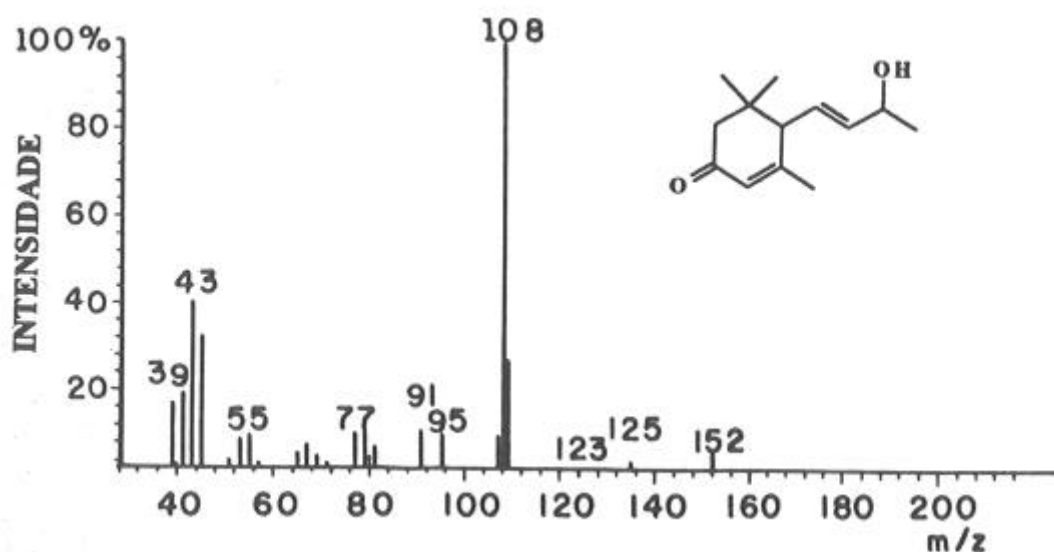
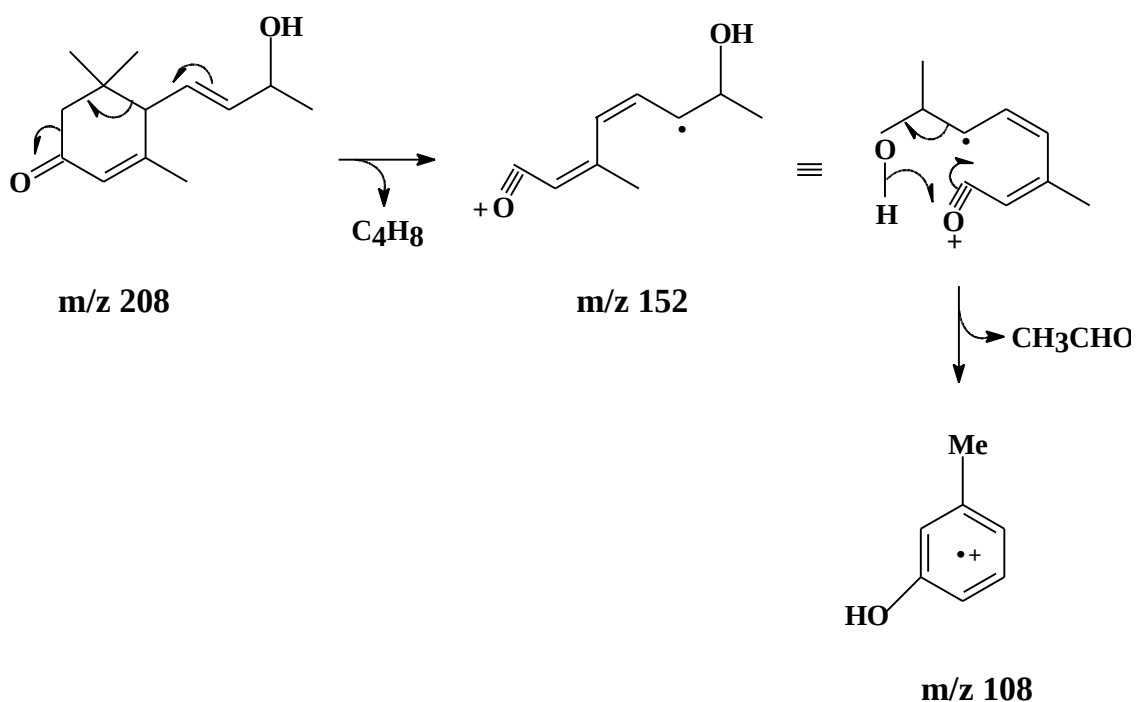
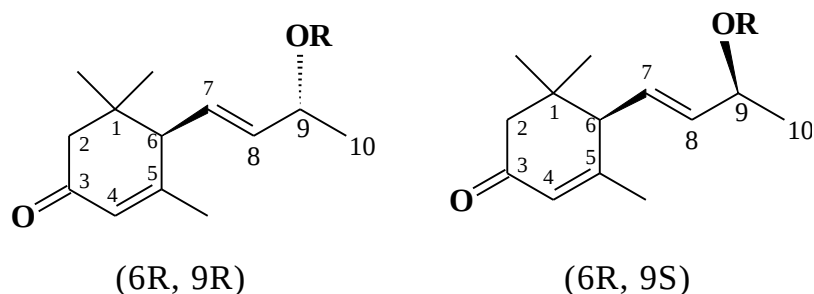


Figura 42 - Espectro de massas do 3-oxo- α -ionol identificado no extrato etéreo de *Gallesia gorazema*.



A perda inicial de 56 unidades de massa, correspondente a C_4H_8 , é explicada pela fissão da ligação 2,3 (clivagem α) e da dupla ligação alílica 1,6. A subsequente ciclização do íon resultante, $m/z\ 152$, seguida da expulsão de acetaldeído, leva à formação do íon estável $m/z\ 108$ correspondente ao m-cresol.

Mais recentemente, foi reportado o isolamento de dois diastereoisômeros 3-oxo- α -ionol glicosídeos (Figura 43) do extrato etanólico de framboesas (PABST et al., 1992).

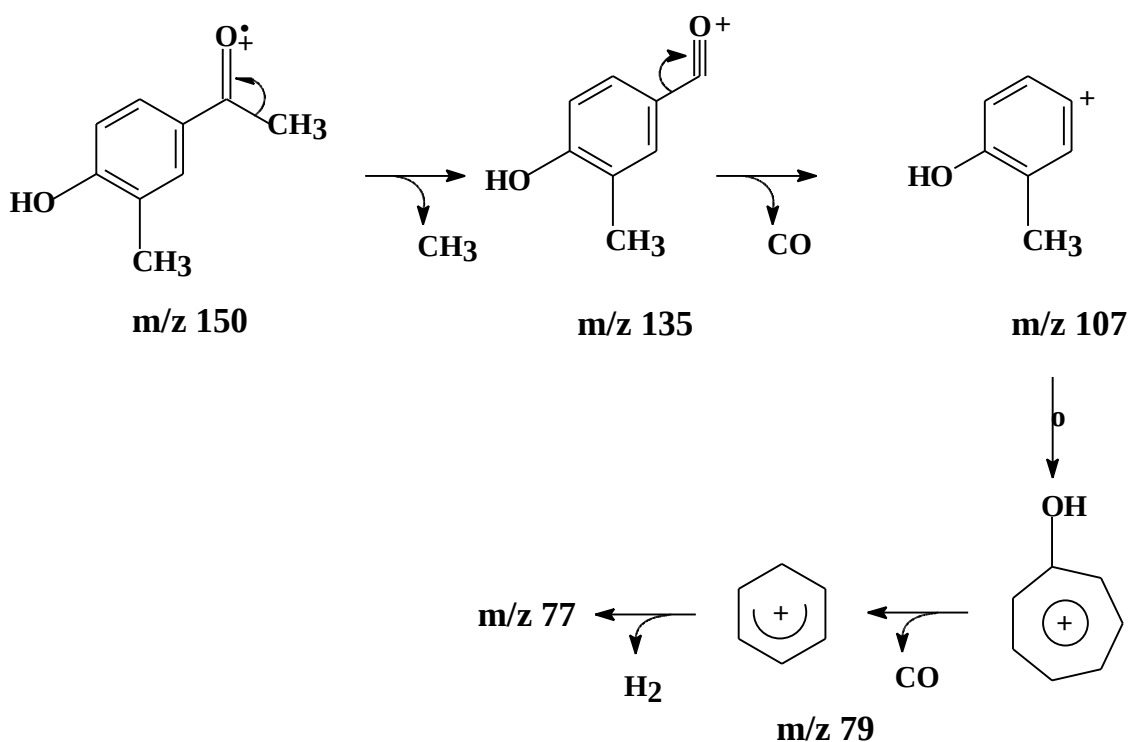


$R = \beta\text{-D-GLICOSE}$

Figura 43 - Dois diastereoisômeros 3-oxo- α -ionol glicosídeos isolados do extrato etanólico dos frutos do framboeseiro.

4.3.1.2.3. 4-hidroxi-3-metilacetofenona [40](*)

Esta cetona aromática mostrou-se presente nos extratos etéreos das folhas e das cascas. Os dois picos de maior intensidade observados em seu espectro de massas na Figura 44 correspondem ao pico do íon molecular (m/z 150), que, por meio da eliminação do grupo metila ligado à carbonila da cetona, dá origem ao pico a m/z 135. A eliminação de uma molécula de monóxido de carbono a partir do pico m/z 135 dá origem ao pico a m/z 107, que se rearranja produzindo o íon tropílio; este íon fragmenta-se por meio da eliminação de uma segunda molécula de monóxido de carbono, dando origem ao íon de m/z 79. Este último íon pode eliminar uma molécula de hidrogênio, o que dá origem ao íon de m/z 77. O esquema seguinte contém a estrutura dos íons correspondentes às fragmentações discutidas anteriormente.



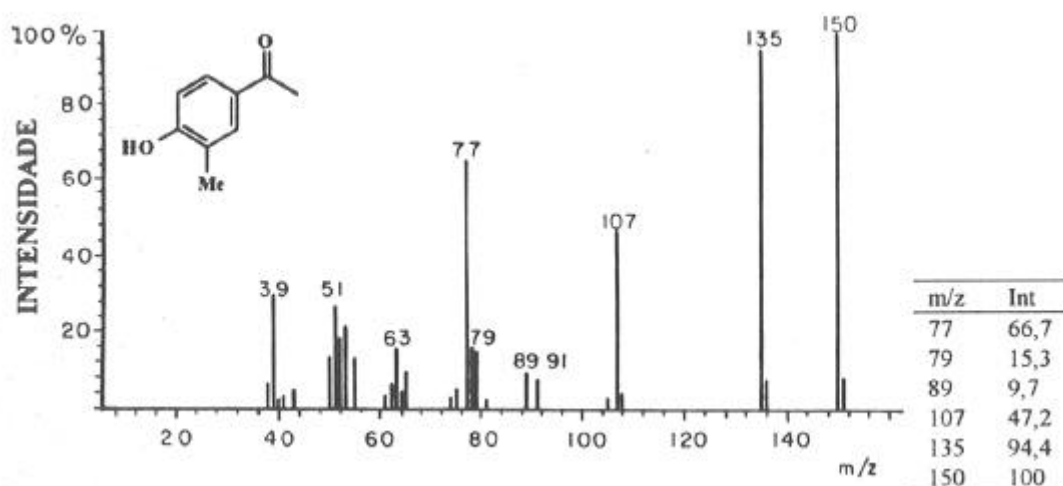
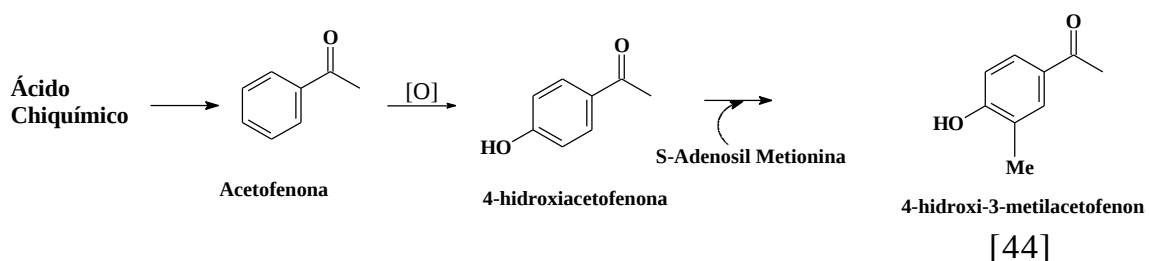


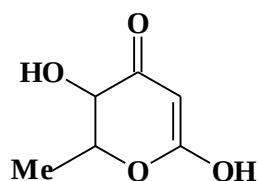
Figura 44 - Espectro de massas da 4-hidroxi-3-metilacetofenona.

Segundo GEISMANN e CROUT (1969), acetofenona corresponde a um produto natural originado a partir do ácido chiquímico. Assim, a origem biossintética da cetona aromática identificada nos extratos etéreos das folhas e cascas de *Gallesia gorazema* pode ser idealizada como mostrado a seguir.



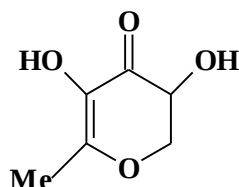
4.3.1.2.4. 2,3-diidro-3,5-diidroxi-6-metil-4H-piran-4-ona [31](*)

A partir do extrato etéreo de culturas de *Penicillium gilmanii*, conseguiu-se isolar uma substância de ponto de fusão 82°C e massa molecular 144. Os dados espectrais do ultravioleta, do infravermelho e da ressonância magnética nuclear (RMN) permitiram a elucidação da estrutura da substância, sendo identificada como 2,3-dihidro-3,6-dihidroxi-2-metil-4H-piran-4-ona (RAISTRICK e RICE, 1971).



2,3-diidro-3,6-diidroxi-2-metil-4H-piran-4-ona

No extrato etéreo das folhas, identificou-se, com o tempo de retenção de 20,54 minutos, um análogo isomérico da substância supramencionada, denominada 2,3-diidro-3,5-diidroxi-6-metil-4H-piran-4-ona [31].



2,3-diidro-3,5-diidroxi-6-metil-4H-piran-4-ona [31].

Na Figura 45 é mostrado o espectro de massas do composto 2,3-diidro-3,5-diidroxi-6-metil-4H-piran-4-ona [31], presente no extrato etéreo das cascas.

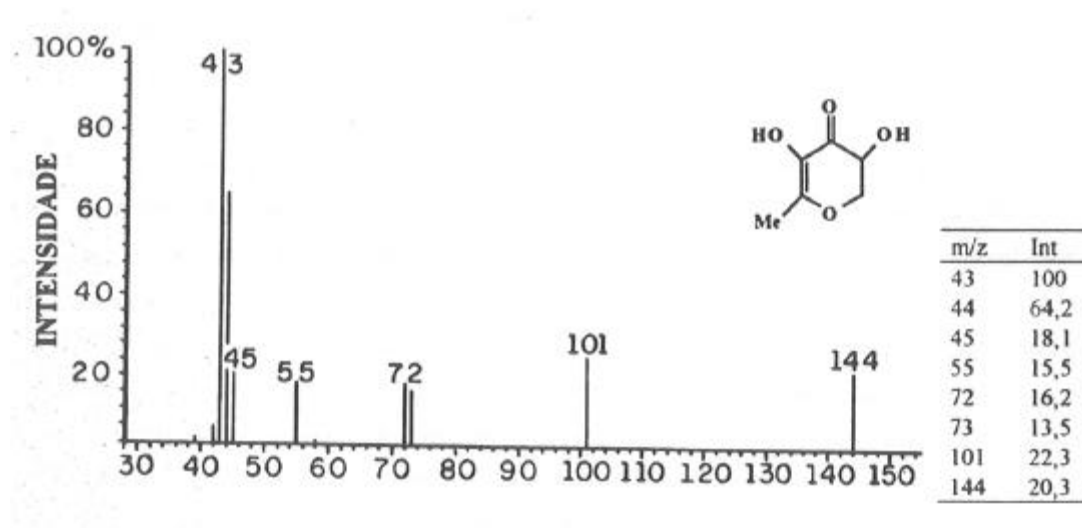


Figura 45 - Espectro de massas da substância 2,3-diidro-3,5 diidroxi-6 metil-4H-piran-4-ona [31] identificada no extrato etéreo das cascas.

O espectro de massas da Figura 45 foi praticamente idêntico ao espectro-padrão da substância [31] contido na biblioteca de dados do software, o que realmente confirma a estrutura do composto identificado.

4.3.1.2.5. Álcoois identificados no óleo essencial da casca(*)

Os álcoois 2-metilbutanol, 3-metilbutanol e metilpropanol foram identificados como constituintes do extrato por arraste a vapor das cascas.

O álcool 2-metilbutanol em sua configuração *S* já foi isolado como metabólito secundário de uvas, tomates e maçãs.

Já 3-metilbutanol é um constituinte comum dos óleos de plantas, tanto na forma livre como na forma de ésteres. É um componente volátil das fezes de *Mus musculus*, uma espécie de rato.

Finalmente, 2-metilpropanol está presente no óleo de batata e é produzido por fermentação de carboidratos. Este álcool ainda é utilizado como removedor de vernizes e na manufatura de essências aromatizantes.

4.4. Resultados dos ensaios biológicos

Estudando feromônio de agregação de baratas, ISHII e KUWAHARA (1967) observaram que baratas em estágio de ninfa, quando soltas em um pote de vidro, reuniam-se em uma certa área do pote e repousavam, após vagarem por algum tempo. Numa segunda parte do experimento, em uma placa de Petri, foram colocadas três tiras de papel-filtro (3,5 cm x 7,5 cm), possuindo cada uma quatro dobraduras, em forma de “w”, sendo que duas destas tiras foram deixadas em contato com baratas adultas por alguns dias (tiras impregnadas). As tiras foram significativamente contaminadas com as fezes e o odor emitido pelas baratas. Cerca de 60 baratas foram introduzidas na placa de Petri e foi observado que a grande maioria dos insetos agregou-se sobre as duas tiras de papel-filtro impregnadas.

A metodologia utilizada para a realização dos ensaios biológicos com baratas, a fim de se averiguar a possível atividade atraente ou repelente das cascas de *Gallesia gorazema*, foi baseada no trabalho de ISHII e KUWAHARA (1967), com modificações.

Conforme comentado anteriormente, acredita-se no meio rural que as cascas da espécie vegetal *Gallesia gorazema* são utilizadas em silos, paióis, etc. para atrair baratas, que então se alimentariam das cascas,

provocando a morte desses insetos. Como as cascas da espécie vegetal exalam um forte odor aliáceo, quando dilaceradas ou lesadas, uma primeira hipótese que foi levantada seria o fato de que a atração dos insetos, caso isso ocorresse, fosse induzida como resposta a um estímulo químico provocado pelo odor exalado pelas cascas. Para averiguar tal hipótese, tiras de papel-filtro impregnadas com os compostos voláteis responsáveis pelo odor exalado das cascas foram utilizadas em duas etapas dos testes biológicos.

Cubas de vidro foram inicialmente utilizadas na primeira etapa dos testes. Insetos em estágio de ninfa foram soltos no centro das cubas, que possuíam tiras de papel impregnadas e não-impregnadas, opostas entre si. Logo após a liberação dos insetos, observou-se que os mesmos procuravam agregar-se nas dobraduras das tiras de papel. Em seguida, foram feitas observações quanto ao comportamento dos insetos a cada cinco minutos, durante 30 minutos, anotando-se em cada observação o número de insetos agregados sobre as tiras de papel impregnadas e não-impregnadas. Este experimento foi realizado em quadruplicata, e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5. Nesta primeira etapa dos testes foram utilizadas 12 baratas, em estágio de ninfa, cada inseto medindo cerca de 1 cm de comprimento.

Tabela 5 - Agregação de baratas *Periplaneta americana*^(a) em experimento realizado em cubas de vidro, utilizando-se tiras de papel impregnadas e não-impregnadas com compostos voláteis das cascas de *Gallesia gorazema*

Tempo (minutos)	I ^(b)		II		III		IV	
	A ^(c)	B ^(d)	A	B	A	B	A	B
5	11	1	11	1	11	1	10	2
10	12	0	12	0	10	2	11	1
15	12	0	11	1	12	0	12	0
20	11	1	12	0	12	0	12	0
25	12	0	12	0	12	0	11	1
30	12	0	12	0	12	0	12	0

(a) Número de insetos utilizados no ensaio = 12 insetos em estágio de ninfa, cada um medindo cerca de 1 cm.

(b) I,II,III,IV - correspondem ao número de repetições.

(c) Número de insetos agregados sobre as tiras de papel não-impregnadas.

(d) Número de insetos agregados sobre as tiras de papel impregnadas com os compostos voláteis das cascas de *Gallesia gorazema*.

O gráfico a seguir (Figura 46) contém a porcentagem média de insetos agregados sobre as tiras de papel não-impregnadas, para cada intervalo de tempo no qual as observações foram feitas. Verifica-se que, para todos os intervalos de tempo, a grande maioria dos insetos agregaram-se sobre as tiras de papel não-impregnadas. Observa-se ainda que, para o intervalo de tempo de 30 minutos, para todas as repetições realizadas nesta etapa, todos os insetos agregaram-se sobre as tiras de papel não-impregnadas com os compostos voláteis das cascas de *Gallesia gorazema*.

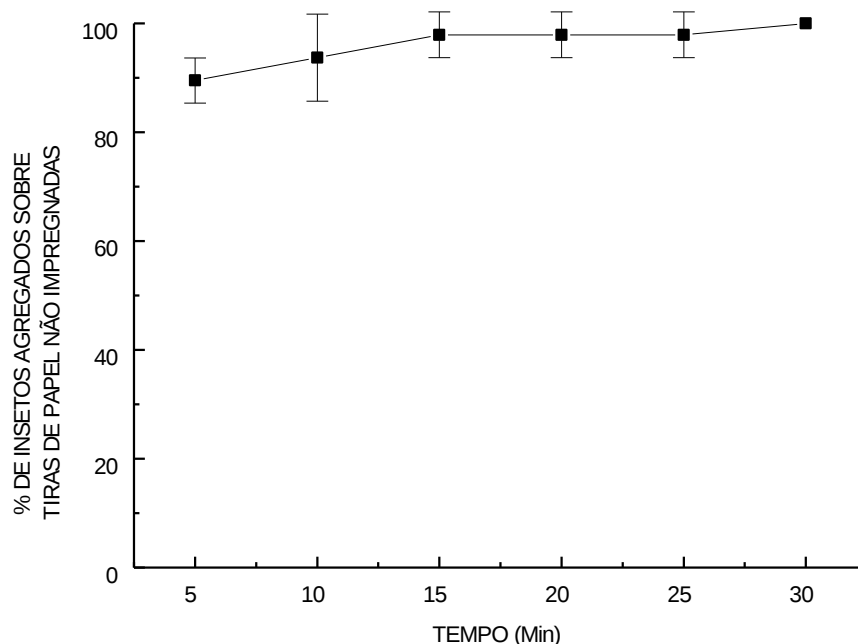


Figura 46 - Agregação de baratas *Periplaneta americana* (porcentagem) sobre tiras de papel não-impregnadas com os compostos voláteis das cascas de *Gallesia gorazema*, em um experimento realizado em cubas de vidro.

Na Figura 47 é apresentada uma fotografia correspondente a uma das repetições realizadas. Observa-se maior número de insetos agregados sobre as tiras de papel não-impregnadas, que estão colocadas à direita na cuba de vidro.

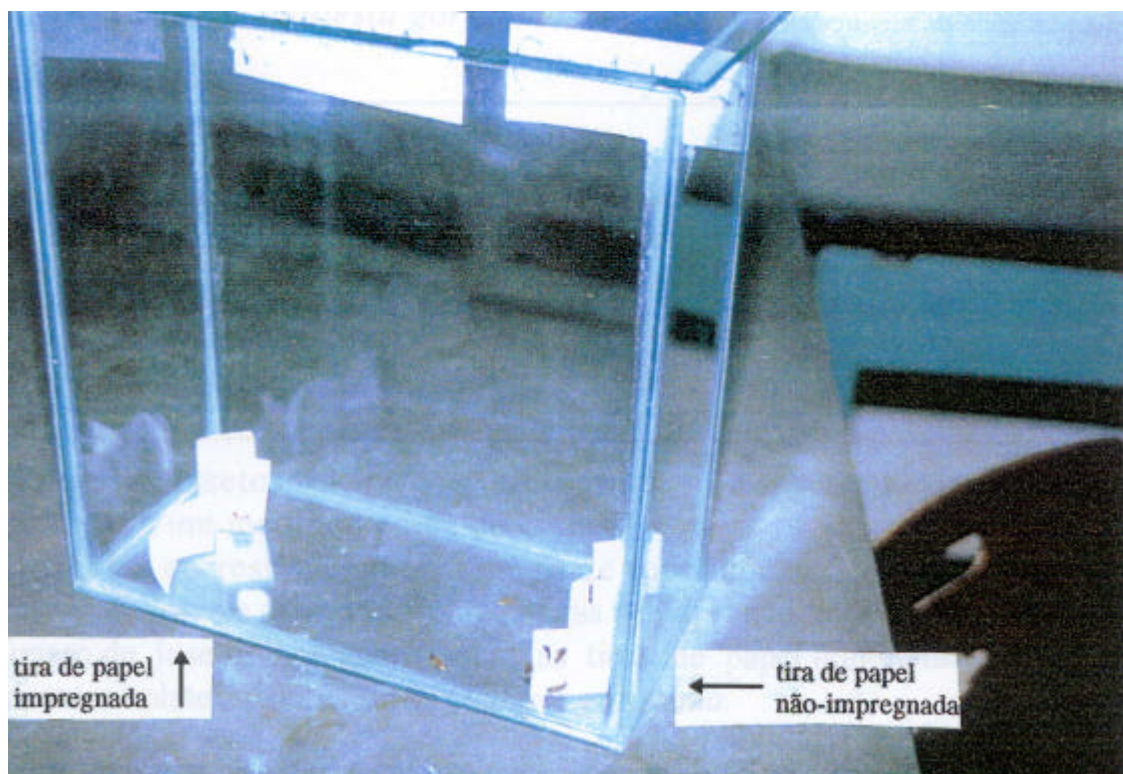


Figura 47 - Testes biológicos realizados em cubas de vidro, utilizando-se tiras de papel não-impregnadas e impregnadas com os compostos voláteis das cascas de *Gallesia gorazema*.

A segunda etapa dos testes foi realizada em placas de Petri. Nestas foram introduzidas duas tiras de papel-filtro, uma impregnada com os compostos voláteis das cascas e outra não-impregnada, ficando diametralmente afastadas. Os insetos, em estágio de ninfa, medindo cerca de 1 cm, eram soltos no centro da placa de Petri, e novas observações foram realizadas quanto ao comportamento dos insetos, a intervalos de cinco minutos, durante 30 minutos. Na Tabela 6 é mostrado o resultado dessas observações.

Os dados estatísticos referentes ao resultados apresentados na Tabela 6 são mostrados na Figura 48. Novamente observa-se que a grande maioria dos insetos agregaram-se sobre as tiras de papel não impregnadas com os compostos voláteis das cascas de *Gallesia gorazema*.

Tabela 6 - Agregação de baratas *Periplaneta americana*^(a) em experimento realizado em placas de Petri, utilizando-se tiras de papel impregnadas e não-impregnadas com compostos voláteis das cascas de *Gallesia gorazema*

Tempo (minutos)	I ^(b)		II		III		IV	
	A ^(c)	B ^(d)	A	B	A	B	A	B
5	15	3	16	2	15	3	14	4
10	14	4	15	3	15	3	15	3
15	14	4	15	3	16	2	16	2
20	15	3	17	1	15	3	15	3
25	16	2	17	1	15	3	15	3
30	16	2	15	3	16	2	15	3

(a) Número de insetos utilizados no ensaio = 18 insetos em estágio de ninfa, cada um medindo cerca de 1 cm.

(b) I,II,III,IV - correspondem ao número de repetições.

(c) Número de insetos agregados sobre as tiras de papel não-impregnadas.

(d) Número de insetos agregados sobre as tiras de papel impregnadas com os compostos voláteis das cascas de *Gallesia gorazema*.

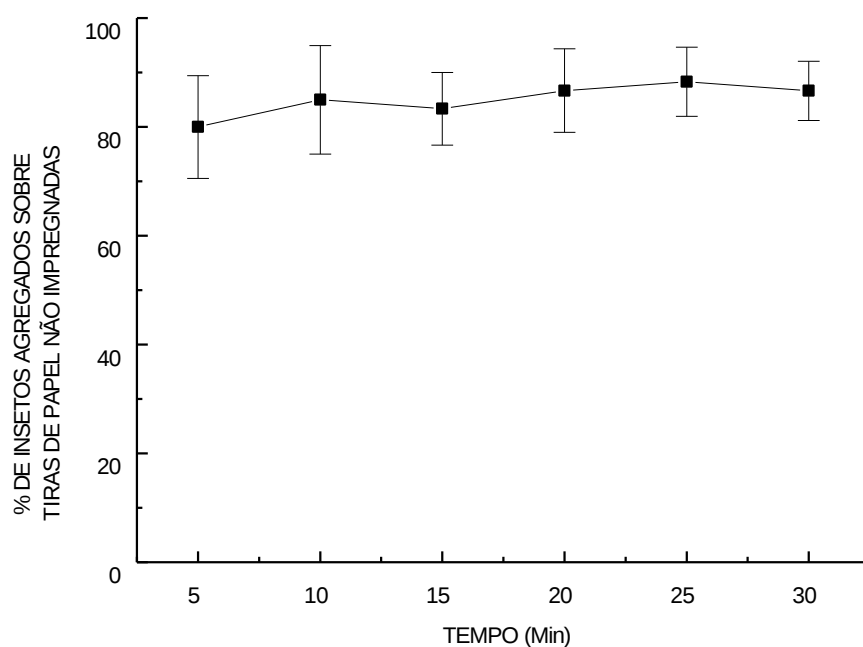


Figura 48 - Agregação de baratas *Periplaneta americana* (porcentagem) sobre tiras de papel não-impregnadas com os compostos voláteis das cascas de *Gallesia gorazema*, em um experimento realizado em placas de Petri.

Na Figura 49 é mostrada a fotografia de uma das repetições realizadas. À esquerda na fotografia, observa-se maior número de baratas agregadas sobre as tiras de papel-filtro que não estão impregnadas, e, à direita, uma menor quantidade de insetos agregados sobre as tiras de papel que estão impregnadas com os compostos voláteis das cascas de *Gallesia gorazema*.

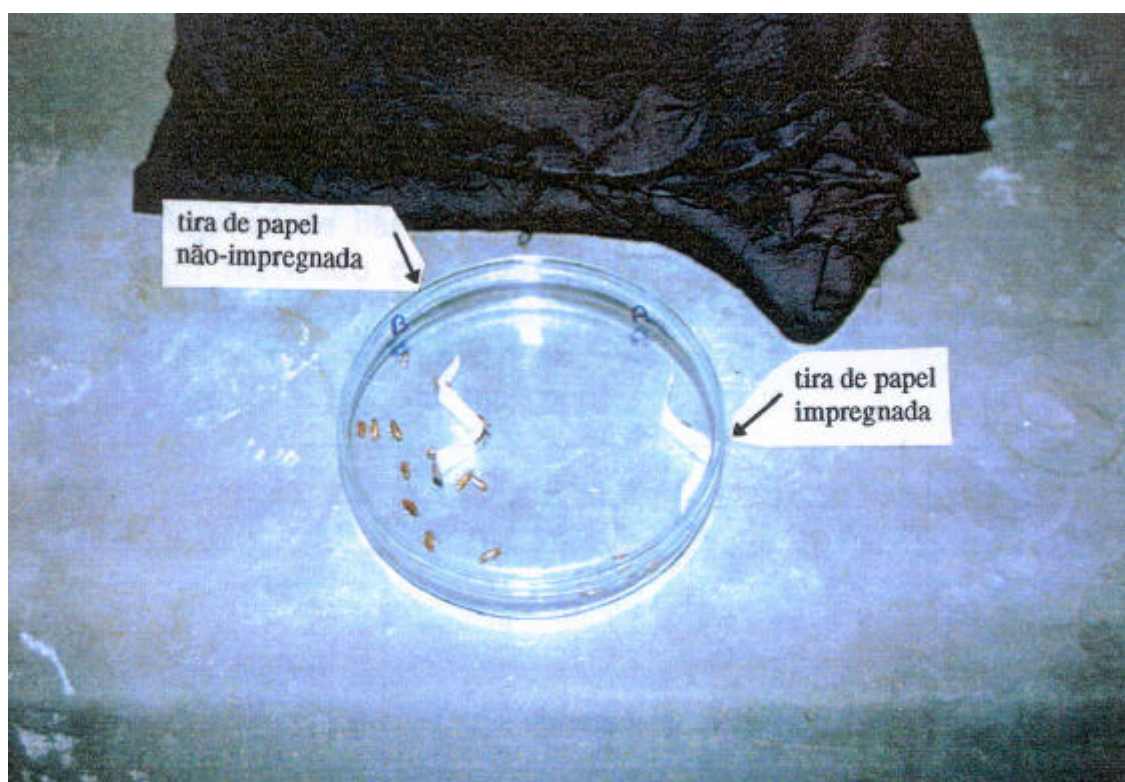


Figura 49 - Testes biológicos em placa de Petri, utilizando-se tiras de papel não-impregnadas e impregnadas com os compostos voláteis das cascas de *Gallesia gorazema*.

Os resultados apresentados nas Tabelas 5 e 6 e nos gráficos das Figuras 47 e 48 demonstraram que o odor exalado pelas cascas de *Gallesia gorazema* não atraem os insetos; na verdade, apresentam alta atividade de repelência para os mesmos.

Como os odores voláteis das cascas de *Gallesia gorazema* mostram ser repelentes para os insetos, postulou-se uma segunda hipótese de que se

a atração dos insetos ocorresse, esta seria devido a algum constituinte não-volátil presente nas cascas. Desse modo, com o intuito de se buscar extrair este possível princípio ativo de atração dos insetos, preparou-se um extrato etéreo das cascas. Nesta nova etapa dos testes foram também utilizadas cubas de vidro e tiras de papel-filtro, com dimensões idênticas àquelas utilizadas nos testes anteriores. Estas tiras eram mergulhadas diretamente no extrato, que não foi concentrado. Após volatilização do solvente, as mesmas eram introduzidas nas cubas, num procedimento semelhante ao que foi realizado na primeira etapa dos testes. Nesta etapa também foram utilizados insetos em estágio de ninfa, com cerca de 1 cm de comprimento. Na Tabela 7 estão os resultados das observações do comportamento dos insetos, realizadas a cada cinco minutos, durante 30 minutos.

Tabela 7 - Agregação de baratas *Periplaneta americana*^(a), em experimento realizado em cubas de vidro, utilizando-se tiras de papel não-impregnadas e impregnadas com o extrato etéreo das cascas de *Gallesia gorazema*

Tempo (minutos)	I ^(b)		II		III		IV	
	A ^(c)	B ^(d)	A	B	A	B	A	B
5	14	1	11	4	12	3	11	4
10	14	1	14	1	12	3	11	4
15	14	1	12	3	12	3	12	3
20	14	1	14	1	12	3	12	3
25	14	1	14	1	12	3	13	2
30	14	1	13	2	12	3	13	2

(a) Número de insetos utilizados no ensaio = 15 insetos em estágio de ninfa, cada um medindo cerca de 1 cm.

(b) I,II,III,IV - correspondem ao número de repetições.

(c) Número de insetos agregados sobre as tiras de papel não-impregnadas.

(d) Número de insetos agregados sobre as tiras de papel impregnadas com o extrato etéreo das cascas de *Gallesia gorazema*.

Conforme pode ser observado no gráfico da Figura 50, que contém os dados estatísticos da Tabela 7, novamente nota-se que a grande maioria dos insetos agregaram-se sobre as tiras de papel não-impregnadas.

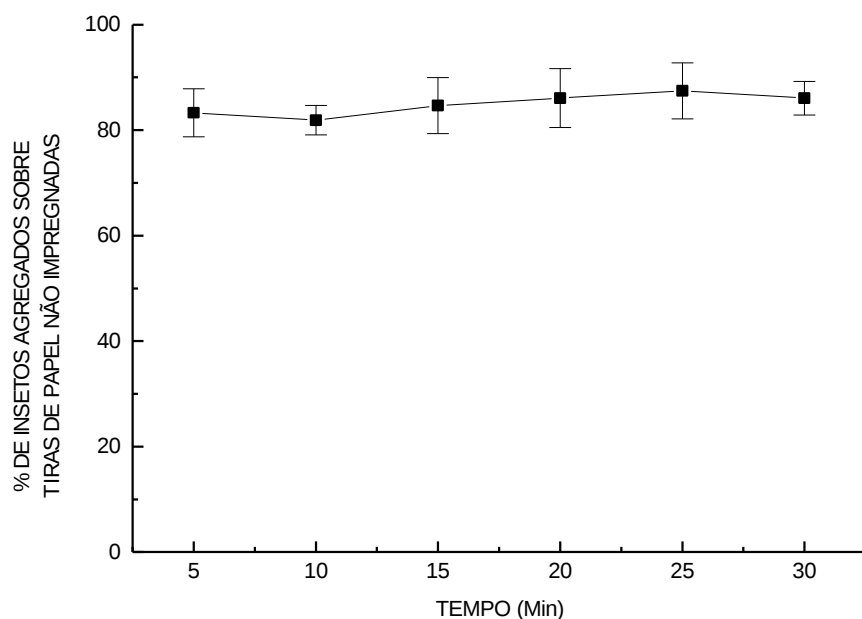


Figura 50 - Agregação de baratas *Periplaneta americana* (porcentagem) sobre tiras de papel não-impregnadas com o extrato etéreo das cascas de *Galesia gorazema*, em um experimento realizado em cubas de vidro.

A última etapa dos testes biológicos foi realizada com insetos adultos, sendo utilizadas vinte e oito baratas adultas e as cascas de *Galesia gorazema*. A utilização das cascas *in natura* teve por objetivo verificar se as mesmas poderiam apresentar alguma atividade inseticida contra baratas, conforme informação pessoal fornecida pelo Prof. Agostinho Lopes de Souza. Nesta etapa construiu-se uma caixa de papelão de 1 m x 1 m x 30 cm, na qual adaptou-se, em cada um de seus cantos, uma caixa menor de dimensões 7 cm x 7 cm x 30 cm. No interior de duas destas caixas menores, diagonalmente opostas, foram colocadas cascas de *Galesia gorazema*. Observações foram feitas a cada 10 minutos, durante 30 minutos. Na Tabela 8 estão os resultados obtidos.

O intervalo de tempo para as observações foi maior neste experimento em razão de os insetos, quando libertados na caixa, inicialmente mostrarem-se muito agitados, vagando continuamente por diferentes pontos da caixa. Somente depois de decorridos cerca de 10 minutos, a agregação dos mesmos começou a acontecer. É interessante

Tabela 8 - Agregação de baratas *Periplaneta americana*^(a), em experimento realizado com cascas de *Gallesia gorazema* e insetos adultos

	10	20	30
A ^(b)	25	26	26
B ^(c)	3	2	2

(a) Número de insetos utilizados no ensaio = 28 insetos adultos.

(b) Número de insetos agregados no interior das caixinhas sem as cascas de *Gallesia gorazema*.

(c) Número de insetos agregados no interior das caixinhas contendo as amostras de cascas.

ainda salientar que os insetos foram mantidos em contato com as cascas por um tempo bem superior a 30 minutos, ao todo 12 horas. Decorrido este prazo notou-se que o número de insetos agregados nas caixinhas menores, que não continham as amostras de cascas, eram em número de 25; apenas dois agregaram-se numa das caixinhas contendo as cascas e um encontrava-se fora das caixinhas, mas distante dos locais onde se encontravam as cascas. Mesmo após 12 horas de contato com as cascas, não se observou morte de um único inseto.

5. CONCLUSÃO

As análises dos diversos extratos das partes aéreas (folhas e cascas) de *Gallesia gorazema* revelaram a presença de diversos compostos organossulfurados.

Conforme comentando anteriormente, o odor característico das espécies do gênero *Allium* é devido a diversos compostos organossulfurados voláteis. Estes compostos são formados por ação enzimática de alinases sobre aminoácidos sulfurados não-protéicos (precursores). Nas células das espécies deste gênero, as enzimas encontram-se compartimentalizadas em vacúolos, enquanto os precursores encontram-se dispersos no citoplasma. Quando os tecidos vegetais das espécies são cortados ou lesados, ocorre liberação das alinases que atuam sobre os aminoácidos precursores, o que leva à formação dos diversos compostos organossulfurados já identificados nas espécies do gênero *Allium*.

Na espécie vegetal *Gallesia gorazema*, é muito provável que os diversos compostos sulfurados identificados nos extratos de suas partes aéreas (folhas e cascas) sejam formados também por processos similares aos que ocorrem nas plantas do gênero *Allium*. Essa inferência pode ser feita, uma vez que o odor aliáceo, comum a todas as partes da planta, só é observado quando as folhas e cascas são dilaceradas ou lesadas. O odor exalado pela planta é devido aos diversos compostos organossulfurados voláteis formados logo após corte ou lesão. É bastante provável também que as enzimas e os precursores estejam também compartimentalizados,

semelhante ao que ocorre no gênero *Allium*. Um estudo subsequente poderia ser realizado no sentido de identificar os precursores e os mecanismos responsáveis pela formação dos diversos compostos sulfurados identificados.

Alguns compostos sulfurados identificados correspondem a sulfóxidos e sulfonas. Não se tem certeza se estas substâncias foram também formadas por ação enzimática ou se correspondem a processos oxidativos, por exemplo os realizados pelo oxigênio do ar, sobre os outros sulfurados presentes nos extratos analisados. Essas possibilidades merecem um estudo conclusivo.

Com relação à análise de vitamina E por cromatografia em fase gasosa, as amostras que produziram os melhores resultados, quanto a quantidade de vitamina E extraída, foram as folhas liofilizadas, em comparação com as folhas frescas.

No cromatograma da Figura 8, uma hipótese levantada para explicar o aumento da intensidade dos picos presentes no cromatograma, em comparação com os mesmos picos observados na Figura 9, foi a de que a eficiência da extração foi maior nas amostras das folhas liofilizadas, provavelmente em razão da ausência de água. No entanto, uma segunda hipótese pode ser levantada. Para o preparo das amostras de folhas liofilizadas, foram coletadas amostras de folhas frescas, e, a seguir, estas foram imediatamente congeladas. É muito provável que esse procedimento tenha diminuído a ação enzimática sobre os precursores presentes nas folhas. Com isso, a concentração dos precursores nos extratos das folhas liofilizadas é maior do que nos extratos das folhas frescas, resultando com isso num aumento da intensidade dos picos observados no cromatograma da Figura 8.

Nas folhas secadas em estufa, não foi possível a quantificação do composto de interesse, provavelmente em virtude da decomposição deste durante o processo de secagem da amostra.

Sobre o fato de *Gallesia gorazema* vir a ser usada como fonte alternativa de vitamina E, aspectos positivos e negativos devem ser ressaltados. Como aspecto positivo, destaca-se o fato de esta espécie vegetal produzir grande massa foliar, ou seja, grande quantidade de matéria-prima para extração de α -tocoferol. Além disso, merece ser salientado o rápido desenvolvimento do vegetal e seu fácil cultivo. Porém, o forte odor aliáceo que a planta exala talvez seja o fator mais restritivo quanto a uma tentativa de extração de vitamina E desta espécie. Pode

ocorrer que durante o processo extrativo não se consiga separar, da vitamina E, os diversos compostos volatéis que a planta produz, sendo desconhecidos os efeitos que os mesmos poderiam causar ao homem.

Os testes biológicos em laboratório evidenciaram que a crença da população rural de que as cascas de *Gallesia gorazema* atrairiam e matariam baratas não é verídica. Em nenhuma das etapas dos testes biológicos realizados foram observadas propriedades de atração dos insetos. Mesmo no experimento utilizando cascas *in natura* e insetos adultos, após 12 horas os insetos continuaram agregados em locais distantes das cascas, e não foi observada a morte de nenhum deles.

É bastante provável que os diversos compostos organossulfurados voláteis identificados nos extratos das cascas sejam os responsáveis pela atividade de repelência observada. Tal hipótese pode ser levantada, uma vez que foram citados anteriormente exemplos de compostos sulfurados, identificados em espécies do gênero *Allium*, que mostram atividade de repelência (exemplos mencionados na página 6).

Finalmente, na Figura 51 é ilustrada a espécie vegetal que foi alvo de estudo deste trabalho, assim como os diferentes compostos identificados em seus extratos por meio de análises por CG/EM.

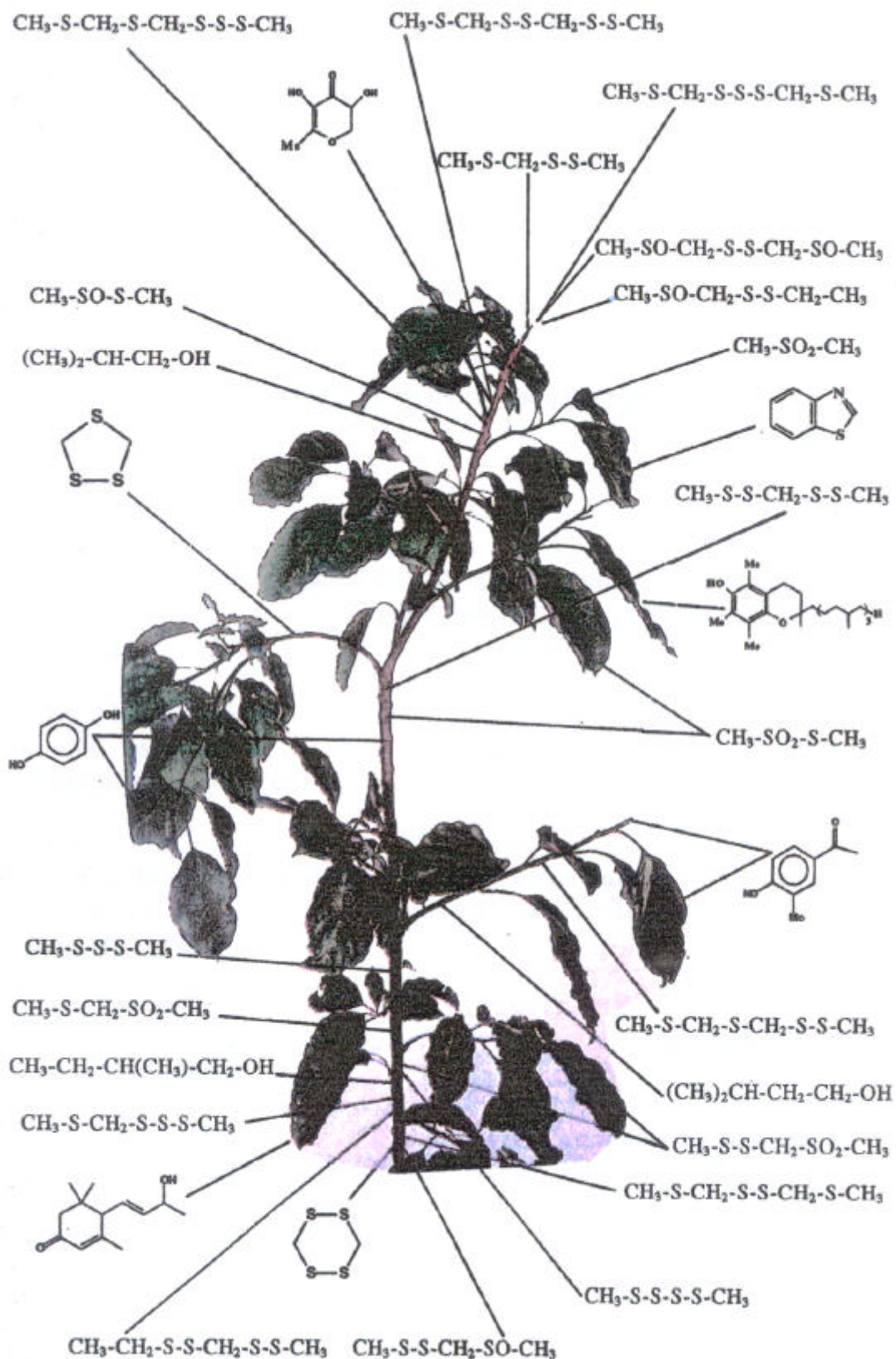


Figura 51 - *Galleisia gorazema* e os diversos compostos identificados nos extratos de suas partes aéreas (folhas e cascas).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AASEN, A.J., KIMLAND, B., ENZELL, C.R. Absolute configuration of (9R)-9-Hidroxy-4,7 E-Megastigma-dien-3-ONE (3-OXO- α -IONOL). **Acta Chem. Scand.**, v.27, p.2107-2114, 1973.
- AKISUE, M.K., WASICKY, R., AKISUE G. et al. Composição química do óleo essencial das folhas de *Gallezia integrifolia*. **R. Farm. Bioquim. Univ.São Paulo**, v.20, p.145-157, 1984.
- ALENCAR, J.W., CRAVEIRO, A.A., MACHADO, M.I.L.M. et al. **Presença de enxofre molecular no óleo essencial de *Allium sativum* L.** Liliaceae. In: Livro de Resumos da 14ª Reunião Anual da SBQ, Caxambu, 1993.
- ALTAMURA, M.R., HASSELSTRONS, T., TORSTEN, LONG JR., L. Synthesis of di(methylthiomethyl) polyulfides. **J. Org.Chem.**, v.28, p.2438-2440, 1963.
- BALBACH, A. Pau-d'alho. In: **A flora nacional na medicina doméstica.** 23.ed. Itaquaquecetuba: A Edificação do Lar, s.d., 2v. p.747.
- BECHARA, E.J.H. Vagalumes: da química à biotecnologia. **Química Nova**, v.17, p.224, 1994.
- BENN, F.R., McAULIFFE, C.A. **Química e poluição.** Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, São Paulo: Ed. da Universidade Federal de São Paulo, 1981. 120p.

- BERTELS, A. **Entomologia agrícola sul-brasileira**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura: Serviço de Informação Agrícola, 1956, 336p.
- BLOCK, E., O'CONNOR, J. The chemistry of alkyl thiosulfinate esters. Preparation and spectral studies. **J. Am. Chem. Soc.**, v.96, p.3921-3929, 1974.
- BLOCK, E., IYER, R., GRISONI, S. et al. Lipoxygenase inhibitors from the essential oil of garlic. Markovnikov addition of the allyldithio radical to olefins. **J. Am. Chem. Soc.**, v.110, p.7813-7827, 1988.
- BLOCK, E. The organosulfur chemistry of the genus *Allium* - Implications for the organic chemistry of sulfur. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, v.31, p.1135-1178, 1992.
- BOWIE, J.H., LAWESSON, S.O., MADSEN, J.Ø. et al. Mass spectra of disulphides; Skeletal rearrangements upon electron impact. **J. Chem. Soc. (b)**, p.946-956, 1966.
- BOWIE, J.H., WILLIAMS, D.H. Mass spectra of sulfoxides and sulphones. The formation of C-C and C-O bonds upon electron impact. **Tetrahedron**, v.22, p.3515-3525, 1966.
- BRUNN, T., SÖRENSEN, N.A. A note on the occurrence of dimethyl sulphone in *Cladonia deformis* Hoffm. **Acta Chem. Scand.**, v.8, p.703, 1954.
- BUDZIKIEWICZ, H., DJERASSI, C., WILLIAMS, D.H. **Mass spectrometry of organic compounds**. San Francisco: Holden-Day, 1967. 690p.
- CAVA, M.P., ALLINGER, N.L., DE JONGH, D.C. et al. **Química orgânica**. 2.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1985. 961p.
- CALDWELL, R.A., CREED, D. Structures and relative energies of gaseous CSH_3^+ ions. **J. Am. Chem. Soc.**, v.100, p.2907-2908, 1978.
- COMBRIE, L. (Org.). **Recent advances in the chemistry of insect control II**. Royal Society of Chemistry, Oxford, 1989. 297p.
- CONN, E.E., STUMPF, P.K. **Introdução à bioquímica**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1980. 525p.
- CORRÊA, M.P. Pau-d'alto-do-campo. In: **Dicionário de Plantas Úteis do Brasil**. Rio de Janeiro: IBDF, v.5., p.384, 1984.

- COULTAT, T.P. **Food - The chemistry of its components**. London: Royal Society of Chemistry, 1984. 197p.
- DEMUNER, A.J. **Constituintes orgânicos e inorgânicos de *Petiveria alliacea***. Tese de Mestrado, Departamento de Química-ICEx-UFMG, 1985.
- DICTIONARY OF NATURAL PRODUCTS. London: Chapman & Hall, 1994, 5v.
- GEISMANN, T.A., CROUT, D.H.G. **Organic chemistry of secondary plant metabolism**. San Francisco: Freeman, Cooper & Company, 1969. 592p.
- GIL, V., MacLEOD, A.J. Synthesis and assessment of three compounds suspected as egg aroma volatiles. **J. Agric. Food Chem.**, v.29, p.484-488, 1981.
- INOUE, M.T., PODEJAN, C.V., FUNIYOSHI, Y.S. **Projeto madeira do Paraná**. Curitiba: FUPEF, 1984. p.260.
- ISHII, S., KUWAHARA, Y. An aggregation pheromone of the german cockroach *Blattella germanica* L. (Orthoptera: Blattellidae). **Appl. Ent. Zool.**, v.2, p.203-217, 1967.
- KASCHERES, C., CUNHA, I.B.S. Piretróides como uma classe de inseticidas. Aplicação, desenvolvimento químico e perspectivas. **Quím. Nova**, v.12, p.272-281, 1989.
- KOESTER, C.J., CLEMENT, R.E. Analysis of drinking water for trace organics. **Crit. Rev. in Anal. Chem.**, v.24, p.263-316, 1993.
- KOSKINEN, A. **Asymmetric synthesis of natural products**. New York: John Wiley & Sons, 1993. 234p.
- LANÇAS, F.M. **Cromatografia em fase gasosa**. São Carlos: Acta, 1993. 240p.
- LARA, W.H., BATISTA, G.C. de. Pesticidas. **Quím. Nova**, v.15, p.12-17, 1992.
- LECOINTE, P. **Árvores e plantas úteis**. 2.ed. São Paulo: Nacional, 1947. 506p.

- LEHNINGER, A.L. **Princípios de bioquímica**. São Paulo: Sarvier, 1991. 725p.
- MAINIERI, C., CHIMELO, J.P. **Fichas características das madeiras brasileiras**. 2.ed. São Paulo: IPT, 1989. 418p.
- MANN, J., DAVIDSON, R.S., HOBBS, J.B. et. al. **Natural products: Their chemistry and biological significance**. Longman Scientific & Tecnical: Essex, 1994. 455p.
- MANN, J. **Secondary metabolism**. Clarendon Press: Oxford, 1987. 374p.
- MAQUESTIAU, A., HAVERBEKE, Y.V., FLAMMANG, R. et al. Fragmentation d'azoles sous l'impact electronique. **Bull. Soc. Chim. Belg.**, v.84, p.213-218,1975.
- MARICONI, F.A.M. **Inseticidas e seu emprego no combate às pragas**. Nobel: São Paulo, 1983. v.1, 305p.
- McALLAN, D.T., CULLUM, T.V., DEAN, R.A. et al. The preparation and properties of sulfur compounds related to petroleum. The diakyl sulfides and sulfides. **J. Am. Chem. Soc.**, v.73, p.3627-3632, 1951.
- McLAFFERTY, F.W., TURECEK, F. **Interpretation of mass spectra**. 4.ed. Califórnia: University Science Books, 1993. 371p.
- MILLIGAN, B., SAVILLE, B., SWAN, J.M. Trisulphides and tetrasulphides from bunte salts. **J.Chem. Soc.**, p.3608-3614, 1963.
- MORITA, K., KOBAYASHI, S. Isolation and synthesis of lenthionine, an odorous substance of shiitake, and edible mushroom. **Tetrahedron Letters**, v.6, p.573-577, 1966.
- PABST, A., BARRON, D., SÉMON, E. et al. Two diastereomeric 3-oxo- α -ionol β -D-glucosides from raspberry fruit. **Phytochemistry**, v.31, p.1649-1652, 1992.
- PAO d'alho. **Boletim de Agricultura**, 34(único): 422, 1933.
- PEPPARD, T.L., SHARPE, R. 2,3,4-Trithiapentane in the essencial oil from *Humulus lupulus*. **Phytochemistry**, v.16, p.2020-2021, 1977.
- RAISTRICK, H., RICE, F.A.H. 2,3-Dihydro-3,6-dihydroxy-2-methyl-4-pyrone and curvularin from *Penicillium gilmanii*. **J. Chem. Soc. (C)**, p.3069-3070, 1971.

- SAMWAYS, M.J. **Controle biológico de pragas e ervas daninhas**. São Paulo: EPU, 1989. 66p.
- SELVA, A., VETTORI, U. Evidence for common structure(s) of 1,2-benzisothiazole and benzothiazole molecular ions produced by electron-impact. **Org. Mass Spect.**, v.9, p.1161-1165, 1974.
- SLOVER, H.T., THOMPSON JR., R.H., MEROLA, G.V. **J. Am.Oil Chem. Soc.**, v.60, p.1524-1528, 1983.
- SOLOMONS, T.W.G. **Química orgânica**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos S/A, 1983. 1048p.
- STORER, T.I., USINGER, R.L. **Zoologia geral**. 3.ed. São Paulo: Cia. Editora Nacional, 1977. 713p.
- TAVARES, S. **Madeiras do Nordeste do Brasil**. Pernambuco: Universidade Rural de Pernambuco, 1959.
- TERANISHI, R., BUTTERY, R.G., SUGISAWA, H. (Eds.). **Bioactive volatile compounds from plants**. Washington: American Chemical Society, 1993. 309p.
- THOMAS, Q.V., STORK, J.R., LAMMERT, S.L. The cromatographic and GC/MS analysis of organic priority pollutants in water. **J. Chrom. Sci.**, v.18, p.583-593, 1980.
- WOERFEL, J.B. **J. Am. Oil Chem.Soc.**, v.58, p.188-191, 1981.