

## ALANTOINA E OUTROS CONSTITUENTES QUÍMICOS DE *Cordia ecalyculata* Vell.

MARIA LUCIA SAITO\* ; FERNANDO DE OLIVEIRA\* e MARDEN ANTONIO ALVARENGA\*\*

\* FBF - Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo - Cx. Postal 30.786 - São Paulo - SP.

\*\* IQ - Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

*Cordia ecalyculata* Vell., planta medicinal conhecida vulgarmente pelos nomes de "chá de bugre" e "porangaba", foi estudada do ponto de vista de sua composição química. Foram isolados de seu extrato hexânico o tritriacontano e um hidróxi-éster alifático; do extrato etanólico, a alantoína e cloreto de potássio.

UNITERMOS: *Cordia ecalyculata* Vell.. Tritriacontano. Alantoína.

### I INTRODUÇÃO

No Brasil inúmeras espécies do gênero *Cordia* L. são empregadas na medicina popular como emolientes e como expectorantes. Caminhoa<sup>2</sup> inclui neste rol as seguintes espécies: *Cordia insignis* Cham., *Cordia excelsa* A.DC., *Cordia alliodora* Ruiz e Pavon, *Cordia grandifolia* A.DC. e *Cordia magnoliaefolia* Cham..

*Cordia verbenacea* A.DC., conhecida pelos nomes vulgares de salicina e de erva balieira, é empregada como anti-reumática e antiinflamatória<sup>1</sup>. Esta espécie vegetal é utilizada também em forma de banhos no tratamento de feridas e de tumores.

*Cordia ecalyculata* Vell., denominada popularmente como chá de bugre e como porangaba, possui aplicação semelhante. Com suas folhas ou com ramos providos de caules finos, preparam-se banhos como os quais são tratados feridas e tumores. Com essas partes são elaboradas ainda infusos utilizados como diurético e emagrecedor.

O uso do "chá de bugre" tem aumentado muito nestes últimos anos, sem entretanto haver na literatura, dados que permitam sua caracterização farmacognóstica, quer do ponto de vista químico, quer do ponto de vista botânico.

O isolamento e a identificação de alguns componentes do vegetal constitui objetivo deste trabalho.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Material

O material utilizado na elaboração do trabalho foi originário do Horto Oswaldo Cruz, localizado no Instituto Butantã. Exsicata referente ao material estudado foi depositada no Instituto de Botânica de São Paulo, onde recebeu o número SP. 151.781.

### 2.2. Métodos

Três quilogramas de folhas secas da planta foram moídas e submetidas a extração em percolador empregando-se inicialmente, 20 litros de hexano. O pó da planta após a extração foi submetido a secagem e extraído com 20 litros de acetato de etila. Operação semelhante foi efetuada com etanol. Os extratos obtidos foram concentrados à pressão reduzida e destinados a cromatografia em coluna.

O extrato etanólico quando submetido a concentração originou cristais brancos, os quais foram recristalizados em álcool diluído, separados, secos e destinados a análise espectral. Das águas mães de cristalização separou-se outro cristal de natureza inorgânica.

As folhas foram submetidas aos seguintes ensaios genéricos de identificação de grupos de substâncias: alcalóides (reação de precipitação com os reativos de Bertrand, Bouchardat, Dragendorff e Mayer), antraderivados (reação de Borntraeger), taninos (adstringência, cloreto férrico, acetato de cobre e acetato básico de chumbo), flavonóides (reação de Shinoda e teste de cloreto de alumínio), saponinas (atividade a-frogênica), esteróides (reação de Lieberman), mucilagem (teste do entumescimento e do azul de metileno).

Vinte e cinco gramas do extrato hexânico concentrado foram fracionados em coluna de sílica gel empregando-se a seguinte série eluotrópica: n-hexano (2000ml), éter de petróleo (1000ml), éter de petróleo-clorofórmio 7:3 (400ml), éter de petróleo-clorofórmio 1:1 (1000ml), clorofórmio (1000ml), clorofórmio-acetato de etila 9:1 (200ml), clorofórmio-acetato de etila 1:1 (200ml), acetato de etila (200ml), acetato de etila-

etanol 1:1 (700ml) e etanol (500ml).

Foram obtidas 65 frações com volume variando de 80 a 100ml.

As substâncias orgânicas isoladas foram submetidas a análise espectral visando a identificação. Espectros no infravermelho, de ressonância magnética protônica, ressonância magnética nuclear em  $^{13}\text{C}$  e espectrometria de massa foram executados. A substância inorgânica foi submetida a pesquisa de cátions e ânions.

### 3 RESULTADOS

Foram obtidas as seguintes quantidades de extratos: 44,5g de extrato hexânico, 33,5g de extrato em acetato de etila e 52,0g de extrato etanólico.

As frações cromatográficas de 3 a 5 e a fração 20 do extrato hexânico evidenciaram a presença de uma única substância, as quais foram denominadas, respectivamente, de CE-1 e CE-2. Os cristais isolados do extrato etanólico foram denominados de CE-3.

#### - Identificação de CE-1

Ponto de fusão: 64-65°C; análise elementar: C = 85,38%; H = 14,74%. Espectro no infravermelho (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 720-dobramento assimétrico de  $-\text{CH}_2$ ; 1460-dobramento simétrico de C-H; 2800-estiramento C-H; 2900-estiramento C-H. Espectrometria de ressonância magnética protônica ( $\text{CCl}_4$ ) ppm( $\delta$ ) = 0,85 ( $-\text{CH}_3$ ); 1,30 ( $-\text{CH}_2$ ). Espectrometria de massa: pico base 57,15 e íon molecular 464. Identificada como tritriacontano.

#### - Identificação de CE-2

Ponto de fusão: 49-54°C. Espectro no infravermelho ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3430 - estiramento O-H; 2920-estiramento C-H de  $-\text{CH}_2$ -; 2850-estiramento C-H de  $-\text{CH}_2$ -; 1730 - estiramento de carbonila; 1475-deformação C-H de  $-\text{CH}_2$ -; 1160-estiramento C-O de éster saturado. Espectro de ressonância magnética protônica - ppm ( $\delta$ ): 0,9 t( $-\text{CH}_3$ ); 1,2 banda larga ( $-\text{CH}_2-$ )<sub>n</sub>; 2,3 t( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \end{smallmatrix}$ ); 4,1 ( $\text{H}-\text{C}-\text{OH}$ ).

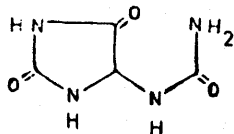
A substância CE-2 trata-se de hidróxi-éster alifático.

#### - Identificação de CE-3

Ponto de fusão: 230°C com decomposição. Análise elementar: C=30,29% N=35,40%

O = 31,02%, H = 3,79%. Espectro no infravermelho (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 800-dobramento simétrico fora do plano de N-H; 1390-dobramento de C-N; 1425-dobramento de C-H; 1520 -dobramento N-H; 1600-dobramento N-H, 1650-estiramento C = O; 1710-estiramento C = O; 1780-estiramento C = O; 2770-estiramento C-H; 3070-estiramento N-H; 3350-estiramento N-H; 3430-estiramento N-H. Espectrometria de ressonância magnética protônica: ppm ( $\delta$ ) = 5,25d (J=8 Hz) ( $\text{C}_4\text{-H}$ ); 5,38s ( $\text{NH}_2$ ); 6,90d (J=8 Hz) ( $\text{C}_4\text{-N-H}$ ); 8,08s ( $\text{N}_3\text{-H}$ ); 10,58s ( $\text{N}_1\text{-H}$ ). Espectrometria de ressonância magnética nuclear de Carbono-13 (em dimetilsulfoxido). PPM = 173,67; 157,50; 156,89; 62,54.

Substância identificada como alantoina.



- Análise da substância inorgânica

Foi detectada a presença do cátion potássio e do ânion cloreto.

- Reações genéricas de identificação

Foram detectadas presenças de: flavonóides, saponinas, taninos e mucilagens. Observou-se ausência de: alcalóides, antraderivados e esteróides.

#### 4 DISCUSSÃO

A espectrometria de massa e a análise elementar quantitativa permitiram evidenciar que a substância CE-1 é um hidrocarboneto. A presença exclusiva do C e H evidenciada pela análise elementar aliada e espectroscopia de massa que indica massa molecular 464 leva a concluir que a substância CE-1 é um hidrocarboneto alifático saturado de fórmula  $\text{C}_{33}\text{H}_{68}$  devido sua fragmentação característica. A análise do espectro de infravermelho permitiu concluir pela ausência de grupos isopropila, terciobutila e outros tipos de ramificações em virtude da ausência de absorções características destes grupos. O espectro de ressonância magnética protônica confirmou esta assertiva, visto apresentar apenas absorções referentes a prótons metílicos ( $\delta=0,85$ ) e metilênicos ( $\delta=1,30$ ). Todos estes dados levam a concluir que a substância CE-1 é o tritriacontano.

O espectro no infravermelho da substância CH-2 evidenciou além da provável presença do grupo OH ( $3430\text{ cm}^{-1}$ ), absorção em  $1730\text{ cm}^{-1}$  que foi atribuída a presença de carbonila.

A frequência de absorção da carbonila aliada a banda larga em  $1160\text{ cm}^{-1}$  atribuída a estiramento C-O, permitiu supor tratar-se de um hidróxi-éster. O espectro de ressonância magnética protônica é compatível com esta proposta, principalmente levando-se em consideração as absorções de  $2,3\delta$  atribuível a  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{=} \\ \text{O} \end{matrix}$  e em  $\delta = 4,1$  devido a próton carbinólico.

A substância CE-2 é um hidróxi-éster alifático.

A análise elementar da substância CE-3 evidenciou a presença de nitrogênio, além de carbono, hidrogênio e oxigênio.

O espectro no infravermelho mostrou a presença de grupos carbonila. As frequências de absorção desses grupos, aliados a ocorrência de absorções acima de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , que foram atribuídas a estiramento N-H, permitiu concluir que se tratavam de carbonilas de amidas, provavelmente primárias e secundárias. A presença de deformações C-N reforçou esta atribuição.

A substância em questão deu teste do hidroxamato positivo, o que comprovou sua natureza amídica.

A família *Boraginaceae* à qual pertence *Cordia ecalyculata* Vell., apresenta com frequência produtos nitrogenados oriundos do metabolismo secundário. Entre tais substâncias verificou-se a presença de alantoina, cuja composição centesimal e ponto de fusão eram compatíveis com os da substância em estudo.

Comparando-se os dados espectroscópicos em infravermelho, de ressonância magnética protônica e de carbono-13 da substância problema com os da alantoina descritos na literatura<sup>3,4</sup> verificou-se que houve identidade entre eles.

A substância CE-3 é portanto a alantoina.

#### - Identificação da substância inorgânica

As reações características para o cátion potássio e para o ânion cloreto, permitiram com facilidade identificar a substância inorgânica isolada, como sendo cloreto de potássio.

## 5 CONCLUSÕES

- 1 - Foi evidenciada a presença em *Cordia ecalyculata* Vell., de: tritriacontano, alantoina, cloreto de potássio e um hidróxi-éster alifático.
- 2 - As reações genéricas de identificação permitiram detectar a presença de flavonóides, saponinas, taninos e mucilagens e verificar a ausência de alcalóides, antraderivados e esteróides.

### SUMMARY

#### ALLANTOIN AND OTHER CHEMICAL CONSTITUENTS OF *CORDIA ECALYCULATA* VELL.

*Chemical composition from the medicinal plant Cordia ecalyculata Vell., commonly known as "chá de bugre" and "porangaba", was studied. Tritriacontane and an aliphatic hydroxi-ester was isolated from hexanic extract; allantoin and potassium chloride was isolated from ethanolic extract.*

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AKISUE, M.K.; OLIVEIRA, F.; MORAES, M.S.; AKISUE, G.; MANCINI, B. - Caracterização farmacognóstica da droga e da tintura de *Cordia verbenacea* Al.DC. *Boraginaceae*. Rev. Ciênc. Farm., São Paulo, 5: 69-82, 1983.
2. CAMINHOÁ, J.M. - Elementos de botânica geral e médica. Rio de Janeiro, Tipografia Nacional, 1877. v.3, p.2719-20.
3. COXON, B.; FATIADI, A.J.; SMIEGOSKI, L.T.; HERTZ, H.S.; SCHAFFER, R. - A novel acylative degradation of uric acid. Carbon-13 NMR studies of uric acid and its degradation products. J. Org. Chem., Washington, 42(19): 3132-9, 1977.
4. VARGAS, J.A.L. - Phytochemical study of seeds of *Cordia collococca* L.C. *Micrantha* Swartz (Boraginaceae). Ing.Ciênc.Quim., San José, 6(11):157, 1982.