

Cumarinas em *Acacia longifolia* (Andr.) Willd. - Leguminosae - Mimosoideae (Flores)

Coumarins from *Acacia longifolia*

Kerber, V. A¹ & Silva, G. A. A. B²

RESUMO - *Acacia longifolia* (Andr.) Willd. é uma árvore pequena (3-4m de altura), amplamente distribuída na zona litorânea do Estado do Rio Grande do Sul. Originária da Austrália é de fácil cultivo, sendo utilizada como fixadora de dunas de areia ou charcos de beira de rio, sujeitos a erosão. Dos seus órgãos florais foram isoladas duas cumarinas, a escopoletina e a escoparona em teores bastante baixos (0,01% m/m).

UNITERMOS - *Acacia longifolia*; cumarínicos; escopoletina; escoparona

SUMMARY - *Acacia longifolia* (Andr.) Willd. Leguminosae - Mimosoideae is a little tree (3-4m in height) growing at Rio Grande do Sul sea-shore. Generally is cultivated to firm sandy hills or ravine rivers. From its flowers organs was isolated two coumarins (scopoletin and scoparon) in traces (0,01 % w/w).

UNITERMS - *Acacia longifolia*; coumarins; scopoletin; scoparon

INTRODUÇÃO

Acacia longifolia (Andr.) Willd. - Leguminosae - Mimosoideae é um arbusto ou árvore pequena (4-5m de altura) com ramos pendentes, folhas com 7-14cm de comprimento, 2-3 nervadas, aglomeradas no ápice dos ramos, flores amarelas, dispostas em espigas geminadas axilares, compridas e cilíndricas. Originária da Austrália é amplamente utilizada como fixadora de areia no litoral do Rio Grande do Sul, Argentina e Uruguai^{1,2}.

As cumarinas são compostos naturais comumente encontrados na forma livre e existem com certa frequência nos extratos de Leguminosae, Orchidaceae, Rutaceae e Umbeliferae. São lactonas fluorescentes, normalmente fotossensíveis, derivadas do ácido ortohidróxicinâmico⁴, com ampla atividade farmacológica, variando com os diferentes substituintes encontrados na molécula original de cumarina⁹.

MATERIAL E MÉTODOS

1) Material Vegetal

O material vegetal foi colhido na praia de Santa Terezinha, litoral do Rio Grande do Sul, identificado e herbarizado pela professora Lilian Auler Mentz (Departamento de Botânica-Instituto de Bio-Ciências-UFRGS), estando as escicatas à disposição no herbário da disciplina "Botânica Aplicada a Far-

mácia" - Faculdade de Farmácia - UFRGS. As flores foram secas à sombra e os botões florais, em estufa, com corrente de ar a uma temperatura não superior a 45°C.

2) Preparação dos Extratos

a) Botões florais

- 600g do vegetal foram extraídos em Soxhelt com etanol durante 8 horas. O extrato foi levado a resíduo em evaporador rotatório e retomado em 0,3 l de água à temperatura de ebulição e filtrado. O filtrado foi extraído sucessivamente em funil de separação com éter de petróleo e clorofórmio.

b) Flores

- 150g do vegetal foram extraídos em Soxhelt com clorofórmio durante 6 horas. O extrato clorofórmio foi levado a resíduo em evaporador rotatório e retomado com 0,1 l de água à temperatura de ebulição e filtrado. O filtrado foi extraído sucessivamente em funil de separação com éter de petróleo e clorofórmio.

3) Análise das Frações

a) Botões florais

A fração solúvel em clorofórmio foi eluída em coluna de sílica (100g - 60 x 4cm) com clorofórmio, utilizando-se proporções crescentes de metanol como gradiente de polaridade, colhendo-se frações de 100ml cada.

As 3 primeiras frações foram reunidas e cromatografadas em camada preparativa de sílica utilizando-se tolueno: clorofórmio: acetona (40:25:35) como

eluente. Obteve-se uma substância com fluorescência azul violácea com $h_{rf}=0,66$, que foi purificada em coluna de Sephadex LH20 (100g - 80 x 3cm) resultando 10mg da substância que passamos a denominar BF1. Foi realizada co-cromatografia bi-dimensional da substância BF1 com amostra autêntica de escoparona em sílica utilizando tolueno: clorofórmio: acetona (40:25:35) e tolueno: acetona de etila: ácido fórmico (5:4:1) como eluentes, e unidimensional em papel watman, utilizando ácido acético 20% (v/v) em água como eluente. Também foi realizada espectroscopia no UV em metanol e adicionando-se gotas de NaOH 0,1N.

As frações 4 a 6 foram reunidas e eluídas em coluna de sílica (50g - 50 x 2cm) utilizando clorofórmio com proporções crescentes de metanol como eluente, colhendo-se frações de 35 ml. As 11 primeiras frações foram reunidas e eluídas em cromatografia preparativa em sílica (eluente=clorofórmio: metanol 98:2) obtendo-se 7mg de uma substância de fluorescência azul celeste com $h_{rf}=0,42$, que passamos a denominar BF2. Foram realizadas co-cromatografias, bidimensional e unidimensional nas mesmas condições que as realizadas para a substância BF1, porém, com amostra autêntica de escopoletina.

b) Flores

A fração solúvel em clorofórmio foi esgotada com solução de NaOH 0,1N em funil de separação. A solução alca-

¹Pesquisador do CNPq

²Prof. Adjunto da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Av. Ipiranga, 2752, Porto Alegre, 90620 - Pesquisador do CNPq

lina foi acidificada com HCl 1N até pH=4-5 e esgotada em funil de separação com éter etílico^{4,6,8,9}. A fração etérea foi levada a resíduo (60mg) em evaporador rotatório e purificada em cromatografia preparativa em sílica (eluente - tolueno: acetona de etila: ácido fórmico - 5:4:1:), obtendo-se 25mg de uma substância com fluorescência azul celeste com hrf= 0,51, que foi eluída em coluna de sílica (30g - 30 x 2cm) com clorofórmio fornecendo 14mg da substância que passamos a denominar F. Foi realizada espectroscopia no UV em metanol e adicionando-se gotas de NaOH 0,1N, além de co-cromatografia bidimensional e unidimensional com amostra autêntica de escopoletina nos mesmos moldes anteriores.

RESULTADOS

Co-cromatografias

A substância BF1 apresentou identidade cromatográfica com amostra autêntica de escoparona nos sistemas utilizados.

Tanto a substância BF2 como a F apresentaram identidade cromatográfica com amostra autêntica de escopoletina nos sistemas utilizados.

Espectroscopia no UV

BF1 max. nm (MeOH)= 255 sh, 290, 345; (+NaOH 0,1N)= 255 sh, 290, 345.

Escoparona max. nm (MeOH)= 235, 260 sh, 290, 345; (+NaOH 0,1N)+ 235, 260 sh, 345.

F max. nm (MeOH)= 263 sh, 295, 346; (+NaOH 0,1N)= 245, 266 sh, 293 sh, 400.

Escopoletina max. nm (MeOH)= 232, 260, 298, 345. (+NaOH 0,1N)= 245, 266, 293 sh, 405.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A substância BF1 apresentou máximos de absorção no UV a 255 (sh), 290 e 345 nm; regiões características para transições de transferência eletrônica em núcleo cumarínico⁸, sendo que não apresentou deslocamento batocrômico característico para cumarinas na banda de absorção principal (345 nm) pela adição de gotas de NaOH 0,1N (m/v), o mesmo comportamento foi verificado para amostra autêntica de *Escoparona* (Fig. 1 e 2). Os resultados cromatográficos ratificaram a identidade entre as duas substâncias^{5,7}.

A identidade cromatográfica entre a substância BF2 e amostra autêntica de

Escopoletina demonstra a semelhança de estrutura entre ambas.

A substância F, além das propriedades apresentadas para a BF2, apresentou máximos de absorção no UV a 295 a 346 nm, região característica para transferência de elétrons em núcleo cumarínico. Ainda apresentando deslocamento batocrômico da banda principal (346 nm) provocado pela adição de gotas de NaOH 0,1N, comum aos compostos desta natureza^{3,4,6,8,9}. Comportamento bastante semelhante foi verificado com amostra autêntica de *Escopoletina* (Fig. 3 e 4), demonstrando assim, a identidade entre as duas substâncias.

Como as substâncias BF2 e F foram extraídas do mesmo órgão vegetal, apenas variando o tempo de sua maturação, apesar de não havermos obtido o espectro de UV da substância BF2, podemos afirmar sua identidade com a *Escopoletina*.

AGRADECIMENTOS

Somos gratos ao Curso de Pós-Graduação em Farmácia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e à CAPES, pelo apoio e financiamento deste trabalho.

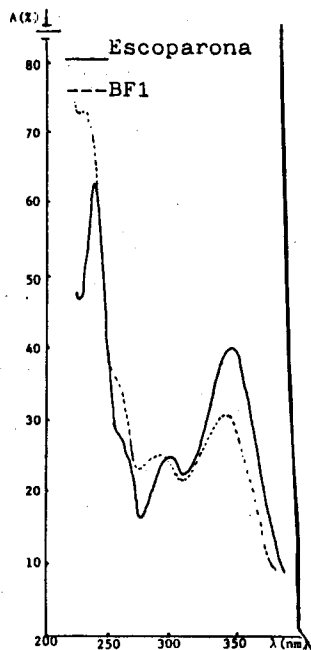


Fig. 1 Espectro UV da substância BF1 e de amostra autêntica de Escoparona.

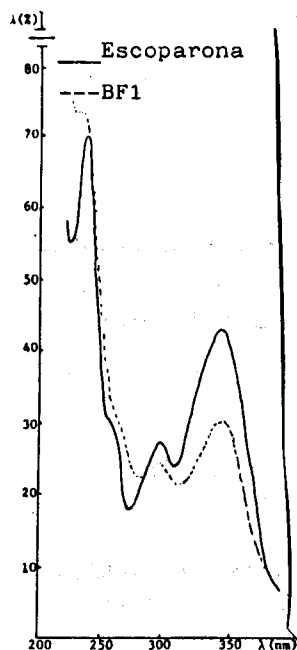


Fig. 2 Espectro UV da substância BF1 e amostra autêntica de Escoparona em presença de NaOH.

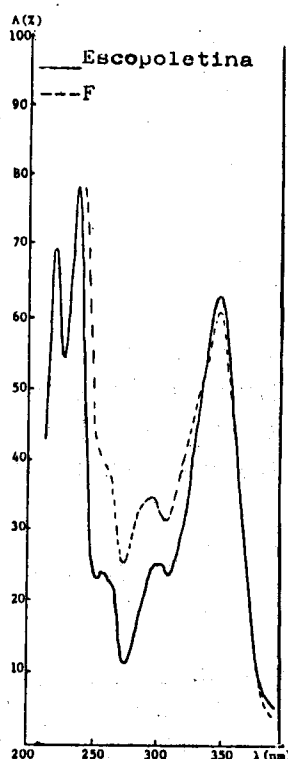


Fig. 3 Espectro UV da substância F e de amostra autêntica de Escopoletina.

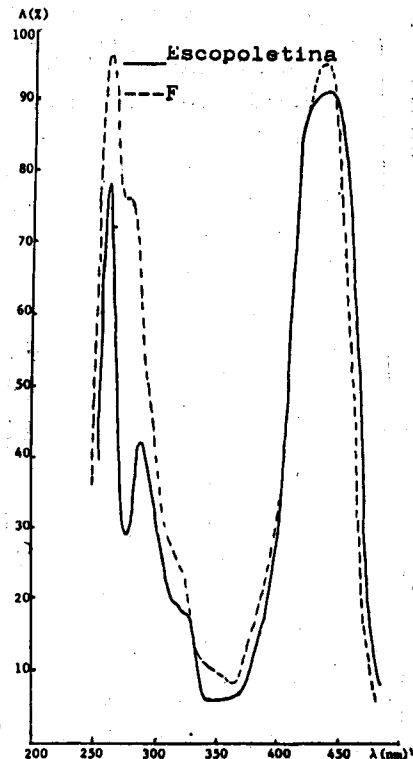


Fig. 4 Espectro UV da substância F e da amostra autêntica de Escopoletina em presença de NaOH.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BURKART, A. Leguminosas. In DIMITRI, M. J. & PARODI, L. R. *Enciclopédia Argentina de Agricultura Jardineria*, 3ª ed., Buenos Aires, ACME, 1978-80. 2V.
2. CORREA, M. P. *Dicionário das Plantas Úteis do Brasil e Exóticas Cultivadas*. Rio de Janeiro, Imprensa Nacional, 1984. V. 1, p. 310.
3. COSTA, A. F. *Farmacognosia*. Lisboa, Calouste Goulbenkian, 1975. 3V.
4. DOMINGUEZ, X. A. *Métodos de Investigação Fitoquímica*. México, Linusa, 1973. 281p.
5. KERBER, V. A. & SCHENCKEL, E. P. Caracterização de cumarinas em *Cecropia lyratiloba*, Mig. - Moraceae. In: *Concurso Acadêmico de Pesquisa Científica*. 5, Porto Alegre, 1983, 35f.
6. NOLL, J. B. *Dorstenia brasiliensis*, Lam. Isolamento identificação e doseamento de Furano-Cumarinas. Porto Alegre, Curso de Pós-Graduação em Farmácia da UFRGS, 1984. 62f. Dissert. de Mestrado.
7. SCHENCKEL, E. P. *Análise fitoquímica em *Thinouia cf. mucronata*, Raddcy - Sapindaceae*. Porto Alegre, Curso de Pós-Graduação em Farmácia da UFRGS, 1974. 87f. Dissert. de Mestrado.
8. SCOTT, A. I. *Interpretation of the Ultra Violet Spectra of Natural Compounds*. Oxford, Pergamon, 1964. p. 142-3, 148-9.
9. SOINE, T. O. Naturally occurring coumarins and related physiological activities. *J. Pharm. Sci.*, 53(3):231-74, 1964.

The Merck Index - 11th Edition - 1989 Edição Centenária 1889/1989

Em 1889 foi publicada a 1ª edição de um catálogo alfabético de substâncias químicas e de medicamentos vendidos pela Merck, contendo cerca de 170 páginas.

Nesses 100 anos de existência, agora na sua 11ª edição, o Index Merck trouxe algumas modificações em sua cuidadosa apresentação: a edição centenária contém cerca de 2.300 páginas com 10.100 monografias, do *Abamectin* ao *Zymosan*.

Incorporando informações sobre as mais diversas substâncias, com outros dados de

interesse químico-farmacêutico, a obra, é agora editada sob a responsabilidade de Susan Budavary, para a Merck & Co., Inc. dos Estados Unidos.

As tabelas, fórmulas, sinônimos químicos, genéricos e patenteados, os índices remissivos - com mais de 60.000 sinônimos, assim como, as categorias terapêuticas e atividades biológicas acompanhadas de dados bibliográficos, tornam a publicação uma fonte quase que obrigatória num início de trabalho de pesquisa.

VII Encontro Brasileiro de Químicos Cosméticos IV Seminário Brasileiro de Cosmética Aplicada VI Exposição de Produtos e Equipamentos para Indústria Cosmética

27 a 30 de novembro de 1990

Centro de Convenções Rebouças, São Paulo, SP
Informações: Rua Ana Catarina Randi, 25
Tel.: (011) 240-5466
04637 - São Paulo, SP