

Dímeros e tetrâmeros flavonoídicos de *Aristolochia ridicula*

Marcos B. Machado (PG)*, Lucia M. X. Lopes (PQ)

*marcmach@iq.unesp.br

UNESP, Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, CEP 14800-900, CP 355, Araraquara, SP.

Palavras Chave: *Aristolochia ridicula*, *Aristolochiaceae*, biflavonóide, chalcona-flavona, tetraflavonóide.

Introdução

Espécies pertencentes ao gênero *Aristolochia* (Aristolochiaceae) são empregadas na medicina tradicional brasileira como antiinflamatória, antiasmática, estomática, abortiva, entre outras¹. Isolou-se previamente de extratos de *Aristolochia ridicula* Brow. quatro biflavonas, quatro chalcona-flavonas e dois tetraflavonóides^{2,3}. A ocorrência de tetraflavonóides é rara, limitando-se a *A. ridicula*, *Cephalotaxus wilsoniana* (Cephalotaxaceae) e *Lophira alata* (Ochnaceae)³. Este trabalho descreve o isolamento e a elucidação estrutural de uma nova chalcona-flavona e um tetrâmero do tipo chalcona-flavona inédito de folhas de *A. ridicula*.

Resultados e Discussão

O extrato acetônico de folhas (10,0 g) foi solubilizado em MeOH:H₂O 4:1 e centrifugado; a fração insolúvel foi separada, seca e submetida a sucessivas extrações com diferentes solventes inertes. A subfração solúvel em ACN (15,1 mg) foi parcialmente solubilizada em H₂O e centrifugada; do precipitado obteve-se **1** (10,9 mg). Uma parcela da fração solúvel em acetona (505 mg) foi submetida à CC (LH 20-100, 92 g, H 61 cm, d.i. 3,0 cm, MeOH 100%) resultando em cinco subfrações (A1 a A5). A parte solúvel em ACN de A4 (51,2 mg), após concentração, foi lavada com EtOH, fornecendo **2** (6,2 mg). O EM-IES de alta resolução de **1** evidencia o íon *quasi*-molecular [M-H]⁻ de *m/z* 595,1318 (calculado para C₃₃H₂₄O₁₁-H = 595,1240). O espectro de RMN de ¹³C de **1** apresenta mais de quinze sinais de carbonos aromáticos. Uma análise detalhada dos experimentos de RMN de ¹H, de ¹³C, NOESY 1D, gCOSY ¹H-¹H, gHMOC e gHMBC sugere que **1** trata-se de uma chalcona-flavona (Figura 1).

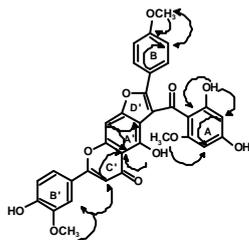


Figura 1. Principais interações obtidas por NOESY 1D (H↔H) e gHMBC (H→C) para **1**.

A análise comparativa dos dados de RMN de ¹³C de **1** com os de uma chalcona-flavona isolados de

Cissampelos pareira (Menispermaceae)⁴ sugere que **1** possua o mesmo esqueleto carbônico, porém com um padrão inédito de substituição. O EM-IES de alta resolução de **2** evidencia o íon *quasi*-molecular [M-H]⁻ de *m/z* 1191,2462 (calculado para C₆₆H₄₈O₂₂-H = 1191,2559). O espectro de RMN de ¹H de **2** apresenta três sinais de OH com ligação de hidrogênio intramolecular, dezoito sinais de hidrogênios aromáticos e seis sinais de OCH₃. O espectro de RMN de ¹³C de **2** apresenta mais de 30 sinais de carbonos aromáticos, além de seis sinais de OCH₃. Uma análise detalhada dos experimentos de RMN uni- e bidimensionais sugere a presença de uma unidade chalcona-flavona semelhante à de **1** (Figura 1) na estrutura **2**, o que foi confirmado pela análise comparativa dos EM-EM destas substâncias. Uma análise mais detalhada dos experimentos de RMN 1D e 2D, bem como dos EM de alta e baixa resolução de **2** possibilitou propor um esqueleto carbônico inédito para esta substância. Este é composto por duas unidades diméricas do tipo chalcona-flavona unidas pelos anéis A (Figura 2).

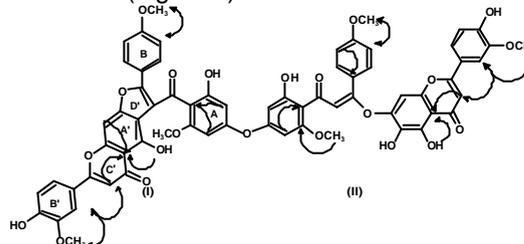


Figura 2. Principais interações obtidas por NOESY 1D (H↔H) e gHMBC (H→C) para **2**.

Conclusões

Até o presente momento, foram isolados cinco chalcona-flavonas de *A. ridicula*, cujos esqueletos carbônicos são raros. Apenas oito tetraflavonóides encontram-se descritos na literatura, dos quais três foram isolados de *A. ridicula* e apresentam esqueletos carbônicos inéditos.

Agradecimentos

À FAPESP e ao CNPq pelas bolsas e auxílios financeiros concedidos.

¹ Lopes, L. M. X.; Nascimento, I. R.; Silva, T. Phytochemistry of the Aristolochiaceae family. *Res. Adv. Phytochem.* **2001**, *2*, 19-108.

² Carneiro, F. J. C. *et al.* *Phytochemistry* **2001**, *55*, 823-832.

³ Machado, M. B.; Lopes, L. M. X., *Phytochemistry* **2005**, *66*, 669-674.

⁴ Ramírez, I. *et al.* *Phytochemistry* **2003**, *64*, 645-647.