

Análise *in situ* das transformações químicas de um α -alquinoato não detectado por RMN de ^1H de *Aristolochia giberti*.

Gisele B. Messiano (PG) *, Alessandra M. Marchesini (IC), Marcos B. Machado (PG), Lucia M. X. Lopes (PQ). * giselebm@iq.unesp.br

Instituto de Química, UNESP, C.P. 355, 14801-970, Araraquara, SP, Brasil

Palavras Chave: *Aristolochia giberti*, *Aristolochiaceae*, α -alquinoato.

Introdução

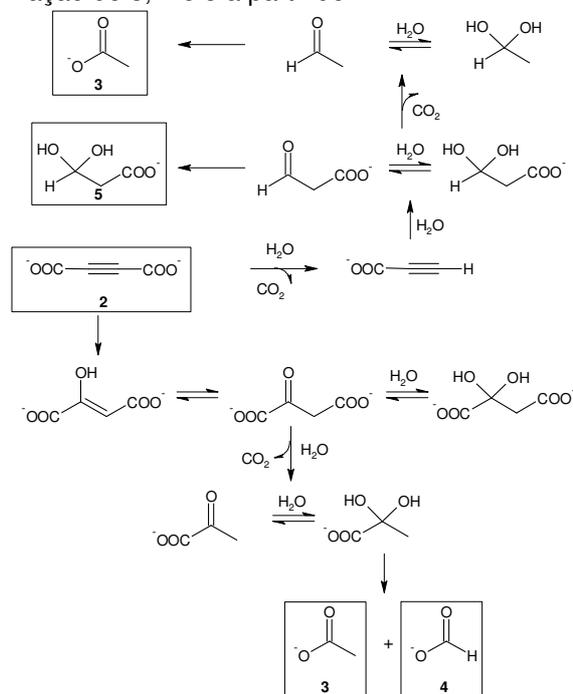
Espécies de *Aristolochia* são utilizadas na medicina tradicional brasileira como abortivas, estomáquicas, antiasmáticas, expectorantes e, recentemente, em terapias de emagrecimento, sendo que estas espécies são conhecidas pelos seus nomes populares, particularmente “Milhomes”¹. O objetivo deste trabalho é a continuação da investigação da composição química do extrato de folhas de *Aristolochia giberti*. Desta espécie já foram isolados terpenos, lignanas, ciclitóis e derivados piridínicos².

Resultados e Discussão

Devido a sua complexidade química, o extrato etanólico-Soxhlet de folhas foi o escolhido para a continuidade dos estudos fitoquímicos de *A. giberti*. Este extrato foi lavado com CHCl_3 , e posteriormente com MeOH, obtendo-se uma fração solúvel (1,60 g). Esta fração foi submetida a uma CC (sílica gel 60H, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} + 0,5\% \text{HAc}$, em gradiente de polaridade), coletando-se um total de 15 frações. As frações 3, 7 e 13 forneceram um diterpeno [(-)-ácido *ent*-8 β -hidróxi-labdan-15-óico], um ciclitol (sequitol) e um derivado piridínico (trigonelina), respectivamente². Da fração 4 foi isolada a base nitrogenada uracila (1, 4,0 mg) e da fração 12, o composto 2 (34,3 mg). Durante o processo de cristalização de 2 em MeOH/ H_2O , foi obtida uma mistura de 3, 4 e 5. Os compostos foram identificados com base em análises espectroscópicas, ponto de fusão e rotação óptica. O 2-butinodioato (2) foi isolado como um sólido amorfo, mas o seu espectro de RMN de ^1H não apresentou sinais, o que sugeriu, a princípio, que fosse um composto inorgânico. Entretanto, a decomposição observada em aproximadamente 180 °C, indicou que se tratava de um composto orgânico. Após tentativas de cristalizações e sucessivas precipitações foram realizados novos experimentos de RMN de ^1H e ^{13}C com as soluções resultantes (água-mãe), nos quais foram observados sinais de hidrogênios e carbonos com diversas intensidades, indicando as transformações químicas sofridas por 2. Estes espectros, juntamente com experimentos de RMN uni- e bidimensionais, indicaram claramente a formação do 3-hidróxi-propanoato (3), acetato (4) e formato (5) a partir de 2. A formação destes metabólitos a partir

de um substrato invisível já foi observada em biotransformações com *Pseudomonas putida*³. Baseando-se nestes dados, propomos vias para as transformações *in situ* ocorridas pelo α -alquinoato, não detectado por RMN de ^1H , levando a produtos detectáveis como 3, 4 e 5 (Esquema 1).

Esquema 1. Proposta de via metabólica para a formação de 3, 4 e 5 a partir de 2



Conclusões

Somente 2% dos produtos naturais conhecidos com ligação acetilênica são α -alquinoatos, e neste estudo, nós propomos o isolamento de 2-butinodioato (2) e as transformações químicas *in situ* deste “substrato invisível” para a formação dos metabólitos 3, 4 e 5 que foram detectados por técnicas RMN.

Agradecimentos

A CAPES, CNPq e FAPESP.

¹ Lopes, L.M.X. et al. *Research Advances in Phytochemistry* **2001**, 2, 19.

² Marchesini, A.M. et al. *31ª Reunião Anual da SBQ* **2008**, PN-096.

³ Brecker, L. et al. *Eur. J. Biochem.* **2003**, 270, 1393.