

Considerações quimiotaxonômicas sobre *Aristolochia ridicula* H.B.K.

Marcos B. Machado^{1,*} (PQ), Lucia M. X. Lopes² (PQ)

¹Universidade Federal do Amazonas – UFAM, Departamento de Química, Manaus-AM

²Universidade Estadual Paulista – UNESP, Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Araraquara-SP

*marcosmachado@ufam.edu.br

Palavras Chave: *Aristolochia ridicula*, *Aristolochiaceae*, bisbenzilisoquinolínico, biflavonoide.

Introdução

Aristolochiaceae é usualmente dividida em duas subfamílias: Asaroideae e Aristolochioideae.¹ Uma revisão filogenética dessa última subfamília evidenciou quatro gêneros: *Aristolochia*, *Pararistolochia*, *Endodeca* e *Isotrema*.¹ *Aristolochia* spp. são usadas na medicina tradicional brasileira como abortíferas, antiofídicas e em terapias para o emagrecimento.² Essas espécies são conhecidas pela presença de compostos fenantrênicos nitrogenados (ác. aristolóquicos – biomarcadores).²

Estudos prévios de *A. ridicula* H.B.K. levaram ao isolamento de cinco biflavonas, cinco chalconas-flavonas e três tetraflavonoides.^{3, 4, 5} A ocorrência de dímeros flavonoídicos em Aristolochiaceae limita-se a *A. ridicula* e *A. contorta*. Tetraflavonoides são muito raros e somente 11 foram descritos até o momento (10 em Angiospermas). Este trabalho descreve os constituintes químicos do extrato etanólico de caules de *A. ridicula* e suas implicações quimiotaxonômicas.⁶

Resultados e Discussão

O extrato etanólico de caules de *A. ridicula* foi fracionado por cromatografia, resultando em quinze compostos, sendo dois biflavonoides, três alcaloides (BBIQ, BIQ e protoberberínico) e uma alcalamida, além de nove metabólitos essenciais (um derivado glucosídico, duas lactonas, um ciclitol, um ácido dicarboxílico e sua base conjugada com seus três derivados carboxílicos).

A biflavona, a chalcona-flavona e o ciclitol foram identificados por comparação dos espectros de massas, IV, UV e RMN com os de amostras isoladas a partir do extrato acetônico de folhas de *A. ridicula*.³⁻⁵ O padrão de ligação intraflavonoídico C-3-C-6" dessas biflavonas é observado apenas em *Stephania tetrandra* (Menispermaceae) e o padrão C- α -C-6- β -O-C-7 dessas chalconas-flavonas em *Cissampelos pareira* (Menispermaceae).

O alcalóide BBIQ foi identificado como (-)-metilwarifteína, isolado de *C. ovalifolia* (Menispermaceae) e *C. pareira*.⁶ A identificação desse composto foi corroborado pela análise por gHMQC, gHMBC e gNOESY 1D de seu derivado metílico. Esse dímero alcaloídico apresenta um padrão raro de ligação do tipo metilenóxido.

Destaca-se também o alcaloide BIQ ($\pm$)-coclaurina isolado previamente de *A. papilaris*, *A. gigantea* e *Asarum* spp..⁶ As análises de RMN desse composto revelaram divergências significativas ($\Delta\delta > 2$) dos valores de C-4, C-5, C-6 e C-9 com os descritos na literatura.⁶ Contudo, as correlações observadas por gHMBC entre H-4 e C-1a e entre H-6eq e C-4a e C-8, bem como as interações espaciais entre H-4 e OCH₃-3 e H-5, observadas por gNOESY 2D para esse composto, confirmam a estrutura proposta (Fig. 1).

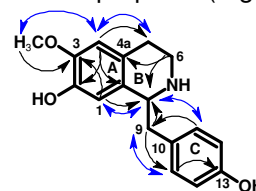


Figura 1. Correlações observadas por gHMBC (¹H→¹³C) e gNOESY 2D (¹H↔¹H) para o alcaloide coclaurina.

O terceiro alcaloide foi identificado como sendo o cloreto de (-)-*N*-steponina por comparação de dados espectrométricos e óticos.⁶ A estrutura desse composto foi determinada, incluindo a configuração relativa, com base nas análises espectroscópicas dos derivados metilados e acetilados.⁶ Esse alcaloide foi também obtido de *C. pareira*. A determinação estrutural dos demais compostos foi feita por comparação dos dados espectrométricos com os descritos na literatura.⁶

Conclusões

A. ridicula contém constituintes químicos peculiares, incluindo biflavonas, chalconas-flavonas, tetraflavonoides e alcaloides BBIQs.³⁻⁶ Baseando-se nesses compostos pouco usuais, observa-se semelhanças entre os constituintes de *Aristolochia*, *Stephania* e *Cissampelos*.⁶ Similaridades estruturais já haviam sido previamente relatadas entre espécies de Aristolochiaceae e de Menispermaceae para aristolactamas e alcaloides dioxoaporfínicos.⁶

Agradecimentos

À FAPESP e ao CNPq pelas bolsas concedidas.

¹Berjano, B. et al. *Plant Syst. Evol.* **2009**, 280, 219.

²Lopes, L. M. X. et al. *T. Res. Adv. Phytochem.*, **2001**, 2, 19.

³Carneiro, F. J. C. et al. *Phytochemistry*, **2000**, 55, 823.

⁴Machado, M. B.; Lopes, L. M. X. *Phytochemistry*, **2005**, 66, 669.

⁵Machado, M. B.; Lopes, L. M. X. *Phytochemistry*, **2008**, 69, 3095.

⁶Machado, M. B.; Lopes, L. M. X. *Biochem. System. Ecol.* **2010**, in press, doi 10.1016/j.bse.2009.12.027.