

Vanderlei Luiz, Vanderlan da S. Bolzani, Lígia M.V. Trevisan e Lúcia M.X. Lopes
 Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, C. Postal 355, 14800 Araraquara – SP – Brasil

Chromatographic fractionation of the acetone extract of *Aristolochia elegans* led to the isolation of thirteen substances: β -sitosterol, two sesquiterpenes: nerolidol and caparrapidiol; six kaurane diterpenoids: *ent*-16 β (H)-kaurane, *ent*-16 α (H)-kauran-17-al, *ent*-16 β (H)-kauran-17-oic acid, *ent*-16 β ,17-epoxykauran, *ent*-kauran-16 β ,17-diol and *ent*-kaur-15-en-17-ol; four lignans: cubelin, hinoquinin, eudesmin and methyl piperitol. The occurrence of this later is being described for the first time in *Aristolochia*.

INTRODUÇÃO

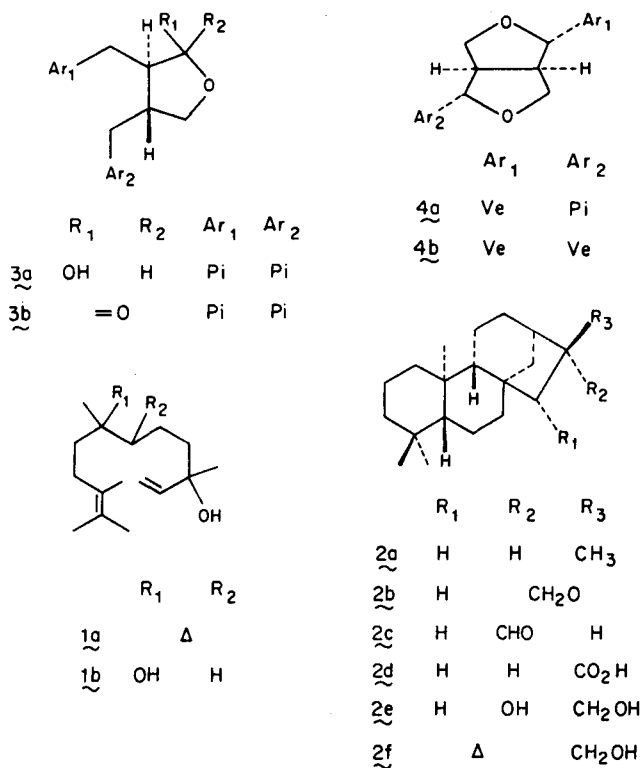
Aristolochia elegans Mast. é uma trepadeira que cresce abundantemente na região sudeste do Brasil. A exemplo de outras espécies de *Aristolochia*, popularmente conhecidas como “jarrinha”, “papo de peru” e “mil homens”, *A. elegans* apresenta algumas aplicações terapêuticas na medicina caseira. Seus chás ou decoctos são utilizados pelas populações do interior do Brasil para o tratamento de doenças estomacais, na assepsia de erupções ou feridas da pele e até como sedativos^{1,2}. As raízes desta espécie foram estudadas por Habib e El-Sebakhy³ que relataram a ocorrência de β -sitosterol, *ent*-cauran-16 β ,17-diol (2e) e cubelina (3a).

Como parte de nosso estudo fitoquímico de Aristolochiaceae ocorrentes no Brasil, estamos apresentando os constituintes dos caules de *A. elegans* Mast. O extrato acetônico dos caules forneceu dois sesquiterpenos (1a, 1b), cinco diterpenos do tipo *ent*-caurano (2a-2d, 2f), uma lignana dibenzil-butiro-lactônica (3b) e duas lignanas furofurânicas (4a, 4b), além de β -sitosterol, 2e e 3a anteriormente descritos³. A lignana metilpiperitol (4a) está sendo relatada pela primeira vez em *Aristolochia*; a ocorrência desta substância vem corroborar nossas observações anteriores, quando consideramos que em *Aristolochia*, lignanas furofurânicas são tão frequentes quanto as dibenzilbutirolactônicas⁴.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O extrato acetônico dos caules de *A. elegans*, submetido a fracionamento cromatográfico forneceu: β -sitosterol, nerolidol (1a), caparrapidiol (1b) *ent*-16 β (H)-caurano (2a)⁵, *ent*-16 β , 17-epoxicaurano (2b)⁶, *ent*-16 α (H)-cauran-17-al(2c)^{6,7}, ácido-*ent*-16 β (H)-cauran-17-óico (2d)^{5,8}, *ent*-16 β ,17-cauranodiol (2e)⁹, *ent*-caur-15-en-17-ol (2f)¹⁰, cubelina (3a), hinoquinina (3b)⁴, metilpiperitol (4a) e eudesmina (4b)¹¹. A identificação de todas as substâncias acima mencionadas foi baseada na comparação de seus dados físicos (p.f., α_D) e espectroscópicos (IV, RMN de ¹H e ¹³C) com valores disponíveis na literatura³⁻¹¹, e com amostras autênticas disponíveis em nosso laboratório.

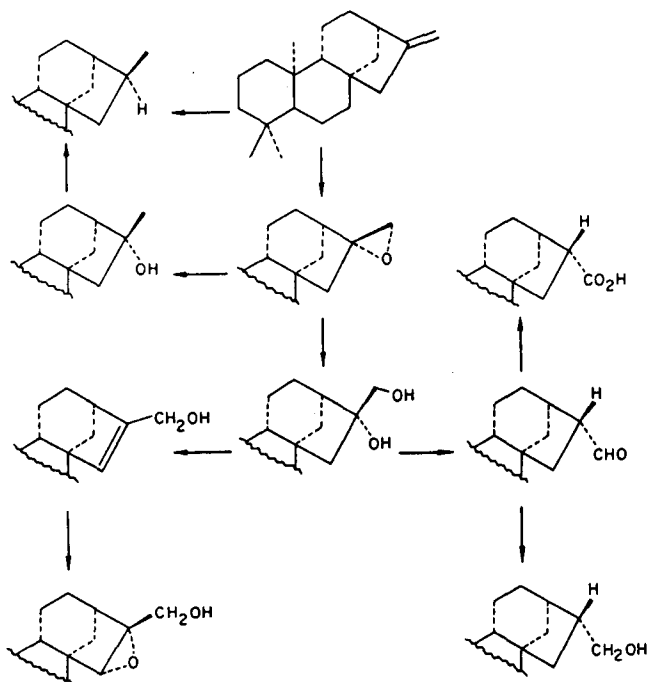
A ocorrência de diterpenos em Aristolochiaceae foi observada até o momento em seis espécies. O tipo estrutural dos diterpenos de *A. elegans* difere bastante daqueles encontrados em *A. brasiliensis*, *A. cymbifera*, *A. esperanzae* e *A. galea-*



ta^{12,13}, igualando-se apenas ao de *A. triangulares*, recentemente relatado na literatura⁵. Ainda em relação a *A. elegans*, a seqüência oxidativa observada para os derivados cauranóidicos é relevante sob o ponto de vista biogenético. O esquema de rotas biossintéticas proposto por Jefferies e colaboradores¹⁴ para *ent*-cauranos, considera que a biossíntese de *ent*-cauran-17-al a partir de *ent*-caureno dá-se através de uma seqüência em que está envolvida a formação de *ent*-16 β ,17-epoxicaurano e *ent*-16 β ,17-cauranodiol. Os *ent*-cauranos de *A. elegans* evidenciam que uma das seqüências alternativas propostas por Jefferies torna-se mais consistente se for considerada como proposto no Esquema 1.

PARTE EXPERIMENTAL

Material vegetal – *A. elegans* foi coletada em Ribeirão Preto, SP, por L.M.V.T. e V.L. e identificada pelo Dr. K. Brown Jr., Unicamp, Campinas, SP.



Esquema I. Biogênese de cauranos de *Aristolochia elegans*.

Extração e isolamento dos constituintes – Os caules secos e moídos de *A. elegans* foram sucessivamente extraídos com n-hexano, Me₂CO e EtOH, à temperatura ambiente. O extrato acetônico bruto (17.0 g) foi tratado com CHCl₃. A fração insolúvel em CHCl₃ (3.2 g) é constituída por açúcares. A solução clorofórmica, após concentração, forneceu um sólido branco que recristalizado de Me₂CO foi identificado com cubelina (3a, p.f. 117-119°C, lit.³ 127-128°C, Me₂CO). Após a separação de 3a, a solução clorofórmica concentrada (6.0 g) foi fracionada por CC(silica gel, n-hexano-AcOEt) em 11 frações. A fração 1, por CCDP (silica gel, Bz:1%H.Ac.) forneceu 2a (40 mg), 2c (32 mg) e 2d (63 mg). A fração 2, recristalizada em Me₂CO forneceu 2b (335 mg), p.f. 115-117°C. Das frações 3(246 mg) e 4(122 mg) foram isolados 1a e 1b. A fração 5(800 mg), por CCDP (Bz: AcOEt, 7:3)

forneceu 2f (51 mg) e β-sitosterol (230 mg), o principal constituinte das frações 6 e 7. A fração 8, após CCDP (Bz:AcOEt, 7:3) forneceu 3b (71 mg). Da fração 9 separou-se, por recristalização em Me₂CO, 3a (71 mg). A água-mãe, após CCDP (Bz:AcOEt:H.Ac., 75: 25:0,5) forneceu 3a (133 mg) e 4a (144 mg). A fração 10 (279 mg), após recristalização com Me₂CO forneceu 2e, p.f. 178-181°, lit.³ 191-195°. A fração 11, resolvida por CCDP (Bz: AcOEt, 13:5) forneceu 4b (44 mg).

AGRADECIMENTOS

Os autores desejam agradecer à FAPESP, por apoio financeiro e bolsa de iniciação científica a V. Luiz e ao CNPq pelas bolsas concedidas a L.M.X. Lopes e V. da S. Bolzani.

REFERÊNCIAS

- Balbach, A.; *A Flora Nacional na Medicina Doméstica*, 11ª Ed. p. 458, 573, 739, 840. Edel; Sao Paulo (1989).
- Andrei (ed.). *Farmacopêia Homeopática Brasileira*; São Paulo (1977).
- Habib, A.A.M.; El-Sebakhy, N.A.; *Pharmazie* (1981), **36**, 291.
- Lopes, L.M.X.; Bolzani, V. da S.; Trevisan, L.M.V.; *Rev. Latinoamer. Quim.* (1988), **19**, 113.
- Lopes, L.M.X.; Bolzani, V. da S.; Trevisan, L.M.V.; Grigolli, T.M.; *Phytochemistry*, (1990), **29**, 660.
- Kitajima, J.; Komori, T.; Kawasaki, T.; *Chem. Pharm. Bull.* (1982), **30**, 3912.
- Camarda, L.; Ceraulo, L.; Ferrugia, M.; Pascual, C.; Sprio, V.; *Planta Med.* (1986), 363.
- Bandara, B.M.R.; Wimalasiri, W.R.; Macleod, J.K.; *Phytochemistry*, (1988), **27**, 869.
- Kitazawa, E.; Ogiso, A.; *Phytochemistry*, (1981), **20**, 287.
- Bohlman, F.; Kramp, W.; Jakupovic, J.; Robinson, H.; King, R.; *Phytochemistry*, (1982), **21**, 399.
- Iida, T.; Nakano, M.; Ito, K.; *Phytochemistry*, (1982), **21**, 673.
- Lopes, L.M.X.; Bolzani, V. da S.; Trevisan, L.M.V.; *Phytochemistry*, (1987), **26**, 2781.
- Lopes, L.M.X.; Bolzani, V. da S.; *Phytochemistry*, (1988), **27**, 2265.
- Croft, D.K.; Ghisalberti, E.L.; Jefferies, P.R.; *Phytochemistry*, (1978), **17**, 695.