

AISLAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE UN TRITERPENOIDE A PARTIR DE LA *GENTIANELLA THYRSOIDEA* HOOKER FABRIS

Gloria Tomás Ch.* y Olga Lock S.**

*Departamento de Química Orgánica-Facultad de Química e Ingeniería Química
Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Av. Venezuela s/n Lima, Perú

**Pontificia Universidad Católica del Perú. Departamento de Química. Apartado 1761

Abstract: On the investigation of *Gentianella thyrsoides* Hooker Fabris (root, stem, flowers) was isolated a triterpenoid: oleanolic acid. Structure was elucidated by spectroscopic methods (IR, NMR-¹³C y DEPT).

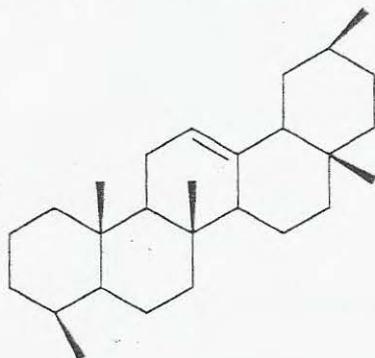
Key Word: *Gentianella thyrsoides*, Triterpenoid, Oleanolic acid.

Resumen: En la investigación de la *Gentianella thyrsoides* (raíz, tallo, flores) se aisló, un triterpenoide: ácido oleanólico. La estructura del triterpenoide fue elucidada por técnicas espectroscópicas (IR, NMR-¹³C y DEPT).

Palabras claves: *Gentianella thyrsoides*, triterpenoide, ácido oleanólico.

INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo estamos reportando el aislamiento de un triterpenoide. Los triterpenoides son compuestos con un esqueleto carbonado basado en seis unidades de isopreno que derivan biogenéticamente del escualeno, hidrocarburo acíclico de 30 carbonos. Son de estructura compleja generalmente tetracíclicos o pentacíclicos, y pueden contener grupos hidroxilo, cetona o aldehído y ácido carboxílico.



Esqueleto básico de un triterpeno

El gran número de terpenoides aislados de plantas ha sido originado por la facilidad con que éstos esqueletos carbonados sufren reacciones de ciclación y reordenamiento del tipo de ión carbonio, hidrataciones y oxidaciones, dando así lugar a compuestos de estructura cíclica y acíclica, saturados o insaturados, con uno o más grupos funcionales (hidroxilos, aldehídos, cetonas, etc.).

El amplio uso de los terpenoides, tanto en la industria como en la medicina, ha despertado el interés por encontrar nuevas fuentes y por el conocimiento de nuevas estructuras químicas¹.

DESCRIPCIÓN BOTÁNICA

División:	Angiospermae
Clase:	Dicotyledoneae
Subclase:	Sympetalae
Orden:	Gentianales
Familia:	Gentianaceae
Género:	<i>Gentianella</i>
Especie:	<i>G. thyrsoides</i>

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Material Vegetal

La *Gentianella thyrsoides* fue recolectada en la localidad de Ninacaca, departamento de Cerro de Pasco (Perú), a 4250 msnm, por el biólogo Genaro Yarupaitán, del Museo de Historia Natural de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Extracción y aislamiento

Muestras secas de raíz (130 g), tallo (265 g) y flores (350 g) fueron sometidas separadamente a una maceración con diclorometano.

Los extractos diclorometánicos de la raíz, tallo y flores se analizaron por CCD en el sistema CH₂Cl₂:CHCl₃ (1:1) observándose el mismo com-

portamiento, por lo que se procedió a reunirlos.

Para realizar la separación de los metabolitos secundarios de este extracto, se tomó un peso de 3,0g y se fraccionó en una columna empacada con 90g de sílicagel 60GF254+366 mezclada uniformemente con hexano:diclorometano (1:1). Como eluyente se usaron sistemas: hexano-diclorometano de polaridad creciente y diclorometano-metanol (1:1), colectándose 242 fracciones en volúmenes de 15 mL.

Las fracciones fueron concentradas a presión reducida y luego reagrupadas en 17, esto basado en cromatografías previas hechas en cromatofolios 60F₂₅₄ empleando como fase móvil los sistemas Hexano:CH₂Cl₂ (1:1), Hexano:CH₂Cl₂ (1:10), CH₂Cl₂:MeOH (12:1, 12:3, 1:1) y como reveladores lámpara UV de 254 y 366nm, NH₃ y H₂SO₄ cc. Cada una de las fracciones reunidas GT1-GT17 se llevaron a sequedad y se pesaron.

Fracciones GT13 y GT14

Estas fracciones se juntan porque al evaporarse el solvente se observa la presencia de un polvo blanquesino-amarillento en las paredes del vaso que los contiene y además porque presentan un comportamiento cromatográfico igual en el sistema CH₂Cl₂:MeOH (12:1), que al ser

revelado con H₂SO₄ cc + calor da una mancha de color rojo.

A esta fracción cuyo peso total es de 350mg se le denomina GT14. Para purificarlo se lava con una mezcla de acetonitrilo: metanol (3:4) observándose la formación de un precipitado blanco abundante el cual es separado por filtración simple. A este compuesto se le denominó GT14' **1** y se le realizó los siguientes análisis: reacciones químicas características para triterpenoides y análisis espectroscópicos IR, RMN-¹³C y DEPT.

DATOS FÍSICOS, CROMATOGRÁFICOS Y ESPECTROSCÓPICOS

En la tabla 1 se muestran los datos físicos, cromatográficos y espectroscópicos del compuesto aislado.

El espectro IR fue corrido en un Infrared Spectrophotometer Perkin Elmer 882 de la Sección Química de la Facultad de Ciencias e Ingeniería de la PUCP.

Los espectros RMN-¹³C y DEPT fueron medidos en un espectrómetro Bruker WP-200sy de 200 MHz con TMS como standard interno (Universidad de La Laguna-España). El punto de fusión fue medido en Fisher-Johns Melting Point Apparatus.

Compuesto: [1]

Datos físicos

Aspecto:	polvo blanco
Peso:	350mg
Solubilidad:	diclorometano, acetona, acetato de etilo
Punto de fusión:	255-256 °C

Datos cromatográficos

CCD	
Sistema eluyente:	CH ₂ Cl ₂ : MeOH(12:1)
Revelado H ₂ SO ₄ cc + calor:	rojo R _f : 0,49

Datos espectroscópicos

IR (cm⁻¹): 3439, 2875, 1696, 1462 (Fig. 1)

RMN- ¹³ Cδ _(ppm) :	15,38	15,52	17,13	18,20	22,00	23,38	23,56	25,9	27,16	27,67
	28,08	30,65	32,43	32,64	33,04	33,78	38,39	38,74	39,26	40,96
	41,50	45,87	46,51	47,62	55,21	76,35	76,99	77,62	79,03	122,62
	143,48	184,84	(Fig. 2)							

DEPTδ _(ppm) :	40,96	47,62	55,21	79,03	122,62	18,20	22,90	23,38	25,91	27,16
	28,08	32,43	32,60	33,78	37,08	15,30	15,52	17,13	23,56	27,67
	30,65	33,04	30,65	38,39	38,74	39,26	41,58	45,87	46,51	

(Fig. 3)

Fig. 1 IR del compuesto GT14

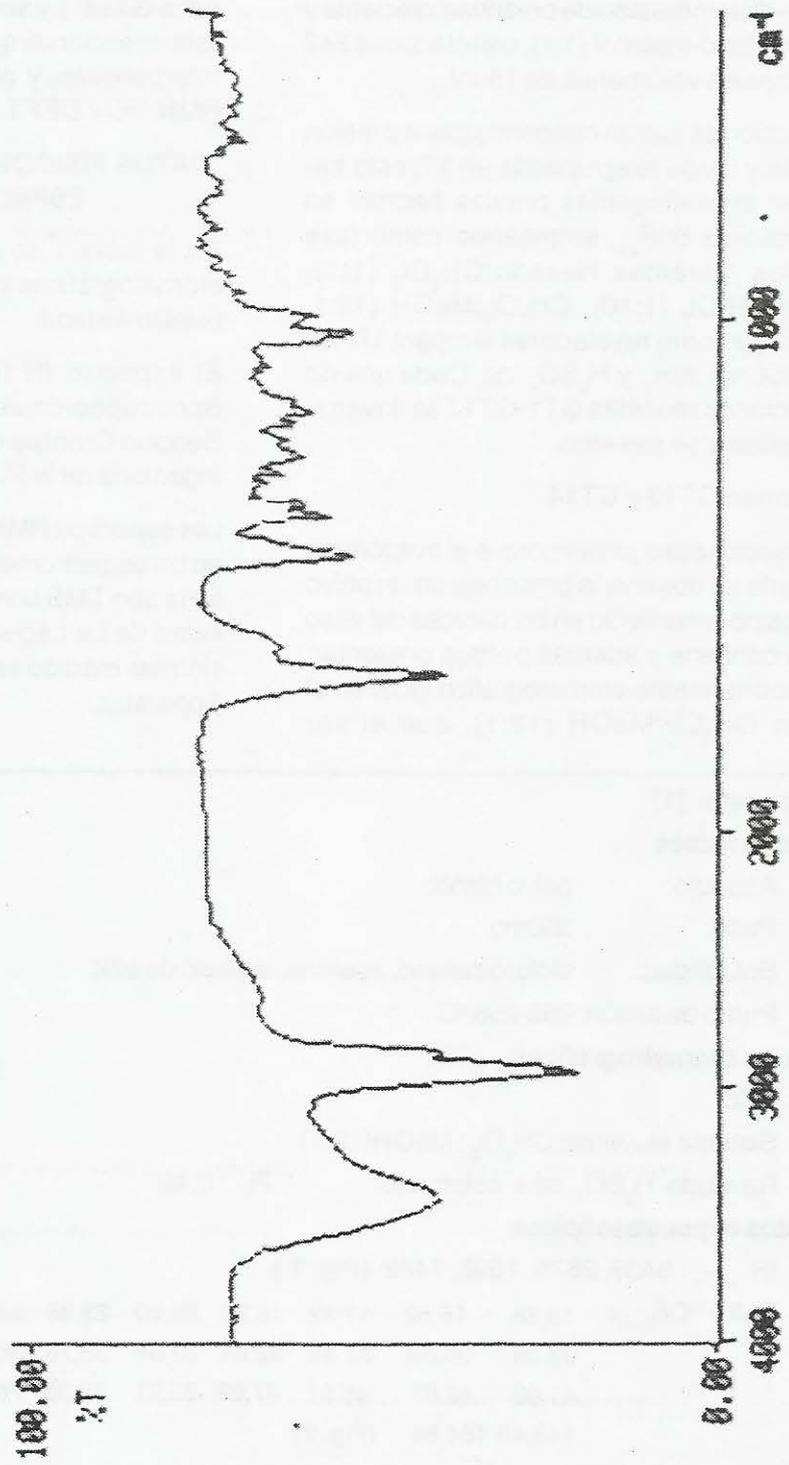


Fig. 2 RMN-¹³C del compuesto GT14 (1)

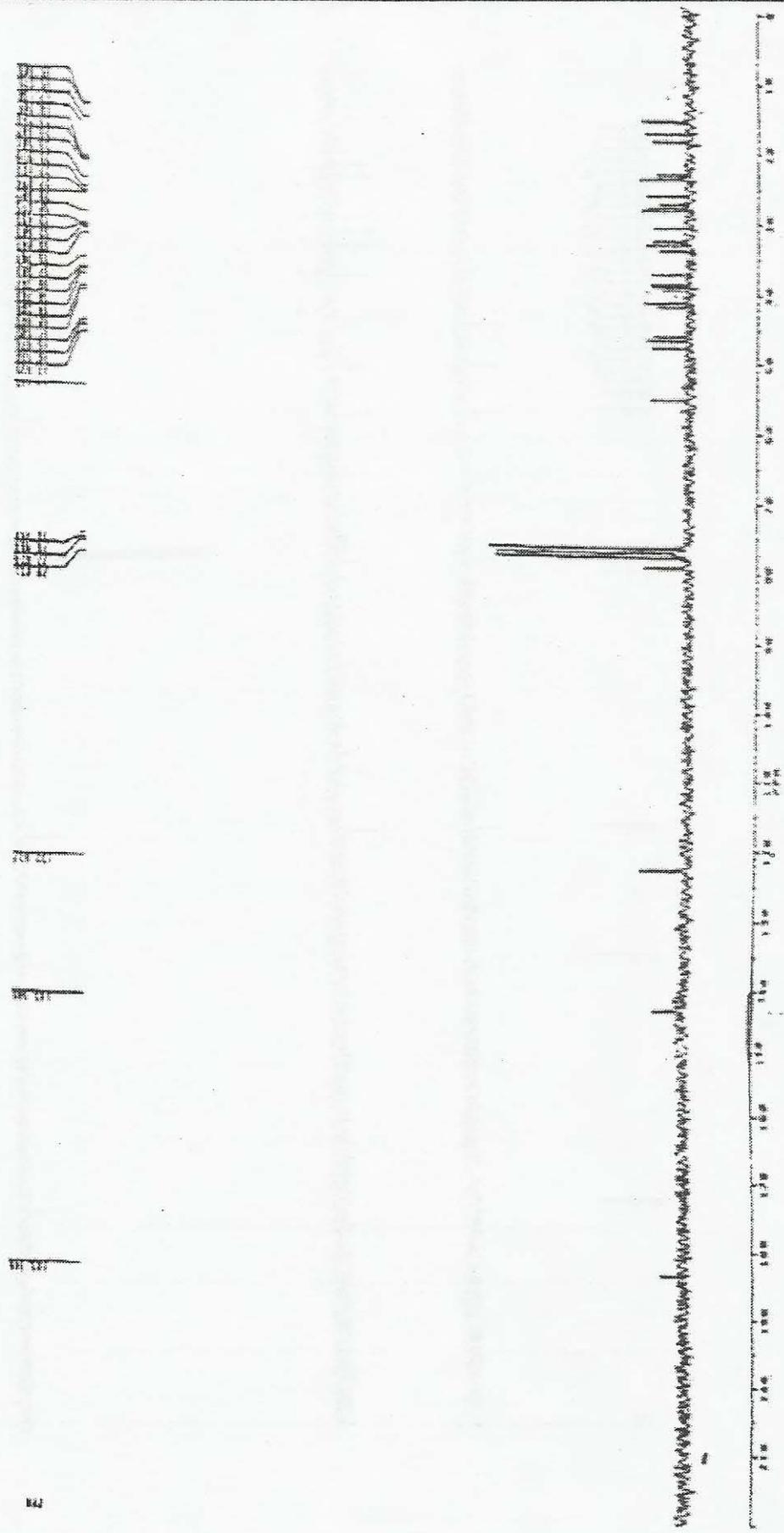
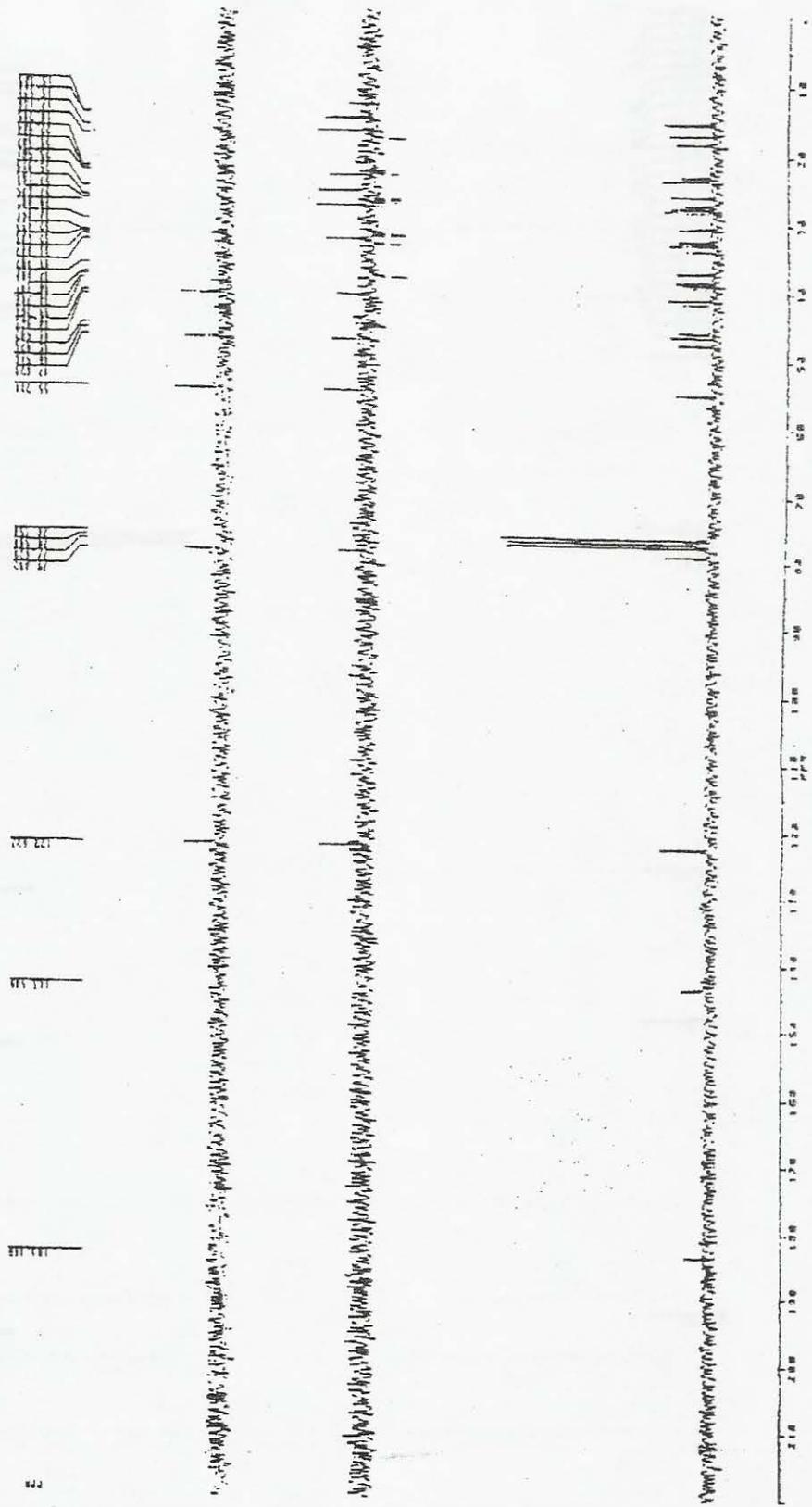


Fig. 3 DEPT del compuesto GT14



DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Compuesto GT14'

La fracción GT14 fue sometida a varios lavados con el sistema ACN:MeOH (3:4) observándose la formación de un precipitado blanco, GT14' (350 mg) de punto de fusión 255-256 °C (2), soluble en diclorometano, acetona, acetato de etilo y metanol. En la CCD empleando como sistema eluyente (CH₂Cl₂:MeOH 12:1) a la luz visible no se observa ninguna mancha, lo mismo sucede al ser revelado con lámpara UV de 254 nm. Al ser revelado con H₂SO₄ cc + calor se observa la aparición de una mancha rojoviolácea, lo que hace pensar que se trata de un compuesto terpenico³.

En un análisis de IR, (Fig. 1), se observan los siguientes picos característicos: 3439 cm⁻¹ que correspondería al grupo -OH; 2875 cm⁻¹ correspondería al estiramiento CH₃, CH₂; 1696 cm⁻¹ correspondería al grupo C=O de un ácido carboxílico y 1642 cm⁻¹ correspondería al C=C. Las demás señales corresponderían a las vibraciones de los enlaces C-H.

El espectro RMN-¹³C, (Fig. 2) muestra 28 picos, lo cual hace pensar en un compuesto triterpénico, debiendo estar, probablemente, superpuestas las señales de dos carbonos. De las señales se puede observar claramente un carbono oxigenado (79,83 ppm), dos carbonos olefínicos (122,62-143,58 ppm) y un carbono carboxílico (183,34 ppm) los otros picos corresponderían a los carbonos metínico y metilénico del esqueleto triterpénico.

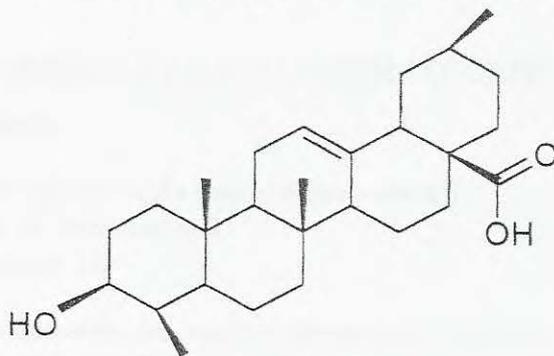
En un análisis del espectro DEPT (Fig. 3) se observa los siguientes valores 40,96 47,62 55,21 79,03 122,62 ppm que corresponderían a los carbonos metínicos. Las señales a 18,20 22,90 23,38 25,91 27,16 28,08 32,43 32,60 33,78 37,08 ppm carbonos metilénicos.

Las señales a 15,30 15,52 17,13 23,56 27,67 30,65 y 33,04 ppm carbonos metílicos y los valores 30,65 38,39 38,74 39,26 41,58 45,87 46,51 ppm a carbonos cuaternarios^{4,5}.

Por todos estos datos y su comparación con la literatura (2-3) se concluye que el compuesto GT14' es el ácido oleanólico (ác. 3β-hidroxi-olean-12-en-28-oico) **1**.

El ácido oleanólico ha sido registrado en China como una droga oral para enfermedades del

hígado; presenta propiedades antiinflamatorias y antihiperlipidémicas, también es usado en la industria cosmética y productos para la salud⁶.



1

CONCLUSIONES

Del extracto diclorometano se ha aislado y caracterizado: Triterpenoide: ácido oleanólico (ác.3β-hidroxi-olean-12-en-28-oico), compuesto **1**

Agradecimiento: Al Biólogo G. Yarupaitán por la recolección y clasificación del material vegetal, al Dr. Angel Ravelo por los espectros RMN (Instituto de Biorgánica de la Universidad de La Laguna Tenerife, España).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Lock de Ugaz O. *Investigación Fitoquímica*. 2da edición. Fondo Editorial PUCP, Lima (1994).
- [2] Asthana R. K., Sharma N. K., Kulshreshtha D. y Chatterjee S. K., A xanthone from *Swertia chirayita*. *Phytochemistry* **30** (1991), 1037-1039.
- [3] Bhan S., Kumar R., Kalla A. K. y Dhar K. L. Triterpenoids from *Swertia petiolata*. *Phytochemistry*, **27** (1988), 539-542.
- [4] Ying-Jun Zhang and Chong-Ren Yang Two triterpenoids from *Gentiana tibetica*. *Phytochemistry*, **36** (1994), 997.
- [5] Chun-Nan Lin, Mei-Ing Chung, Kim-Hoong Gan y Jen-Ron Chiang. Xanthones from Formosan gentianaceous plants. *Phytochemistry*, **26** (1987), 2381-2384.
- [6] Jie Liu, Pharmacology of Oleanolic acid. *Journal of Ethnopharmacology*, **49** (1995), 57-68.