

AISLAMIENTO Y CARACTERIZACION DE DOS XANTONAS DE LA *GENTIANELLA THYRSOIDEA* HOOKER FABRIS

G. Tomás-Chota*

Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química

*Departamento de Química Orgánica-

Apartado Postal 05-018 Breña, Lima, Perú

Abstract : On the investigation of *Gentianella thyrsoides* Hooker Fabris (root, stem, flowers) were isolated 3-OMe-1,5,8-OH xanthone (Bellidifolina) **1**, and 1,8-OH-3,5-OMe xanthone (Swerchirina) **2**. Structures were elucidated by spectroscopic methods (UV, NMR-¹H, NMR-¹³C, DEPT, EM).

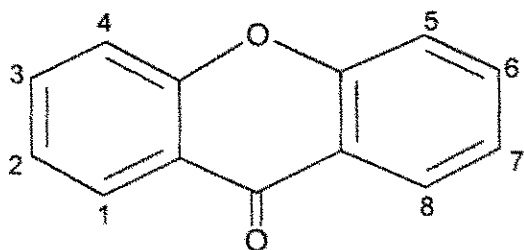
Key word : *Gentianella thyrsoides*, xanthonas.

Resúmen : En la investigación de la *Gentianella thyrsoides* (raíz, tallo, flores) se aislaron 3-OMe-1,5,8-OH xantona (Bellidifolina) **1**, y 1,8-OH-3,5-OMe xantona (Swerchirina) **2**. Las estructuras fueron elucidadas por métodos espectroscópicos (UV, NMR-¹H, NMR-¹³C, DEPT, EM).

Palabras clave : *Gentianella thyrsoides*, xanthonas.

INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo se reporta el aislamiento de dos xanthonas. Las xanthonas son pigmentos fenólicos amarillos, químicamente son diferentes a los flavonoides, pero son muy similares en sus reacciones de coloración y en su movilidad cromatográfica.



Esqueleto básico de una xantona

Se presentan especialmente en las familias: Guttiferae, Gentianaceae, Moraceae y Polygonaceae [1]. Estudios previos realizados en este género reportan el aislamiento de bellidifolina [2,3], swerchirina [4].

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 la raíz (130 g), tallo (265 g) y flores (350 g) fueron sometidas separadamente a una maceración con diclorometano y posteriormente con metanol. El extracto diclorometánico de la raíz, presentó un precipitado amarillo intenso que fue separado obteniéndose 3-OMe-1,5,8-OH xantona (Bellidifolina) **1** (p.f. 193 °C, 3,542 g). Se juntaron los extractos diclorometánico de la raíz, tallo y flores ya que presentaron un mismo comportamiento cromatográfico en CCD.

Una porción del extracto diclorometánico (3 g) fue sometido a una CC(2,5 x 79 cm) empacada con silicagel (90 g) y eluida con hexano-

diclorometano de polaridad creciente y diclorometano-metanol (1:1). Se colectaron 242 fracciones en volúmenes de 15 mL; las que 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 366 nm, NH₃ y H₂SO₄ cc.

De la fracción 3 (Hexano:CH₂Cl₂ 1:1) se obtuvo 1,8-OH-3,5-OMe xantona (Swerchirina) **1** (p.f. 185 °C, 100 mg).

DATOS FÍSICOS, CROMATOGRÁFICOS Y ESPECTROSCÓPICOS

Los espectros UV fueron medidos en un UV/VIS Spectrometer Perkin Elmer Lambda 2 y 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-¹H, 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). Los espectros de masas en un Kratos MS-25 Mass Spectrometer EI 70ev. El punto de fusión fue medido en Fisher-Johns Melting Point Apparatus y no están corregidos.

A continuación se detalla los datos físicos y espectroscópicos de los compuestos aislados.

Compuesto: **1**

Datos físicos

Aspecto: polvo amarillo parduzco

Peso : 3,542 g

Solubilidad: hexano, diclorometano, acetato de etilo

Punto de fusión: 192-193 °C

Datos cromatográficos

CCD

Sistema : diclorometano R_f : 0,36

Revelado UV_{254nm}: amarillo UV_{366nm}: amarillo

NH₃ : intensifica el color amarillo

HPLC : t_r = 43,25 (Fig. 1 a)

Datos espectroscópicos

UV (λ_{max} MeOH, nm) : 254, 278, 333, 380 (Fig. 1 b)

RMN-¹H (δ_{ppm}) : 3,65 6,13 6,49 7,11 7,22 11,14 11,94

RMN-¹³C (δ_{ppm}) : 55,28 92,10 96,91 107,39 108,21 122,91

135,23 148,22 148,29 149,30 152,52 162,34

166,60 184,24

EM (m/z) : 274, 245, 231 (Fig. 2)

Compuesto: **2**

Datos físicos

Aspecto: agujas amarillas intensas

Peso : 100 mg

Solubilidad : hexano, acetona, acetato de etilo

Punto de fusión: 185-186 °C

Datos cromatográficos

CCD

Sistema Tolueno:CH₂Cl₂ R_f : 0,51

Revelado UV_{254nm}: amarillo UV_{366nm}: anaranjado tenue

H₂SO₄ cc+ calor: amarillo intenso

HPLC: t_r = 55,03

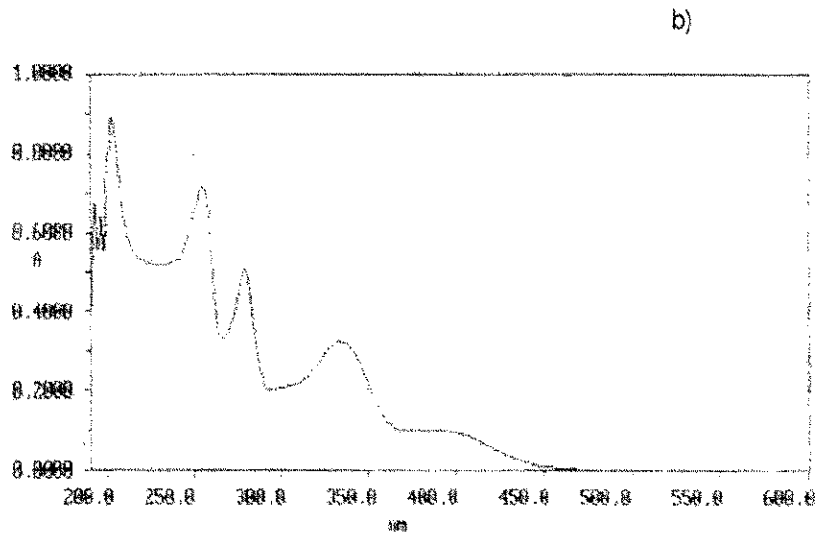


Fig. 1. Compuesto GTA : a)HPLC b)UV

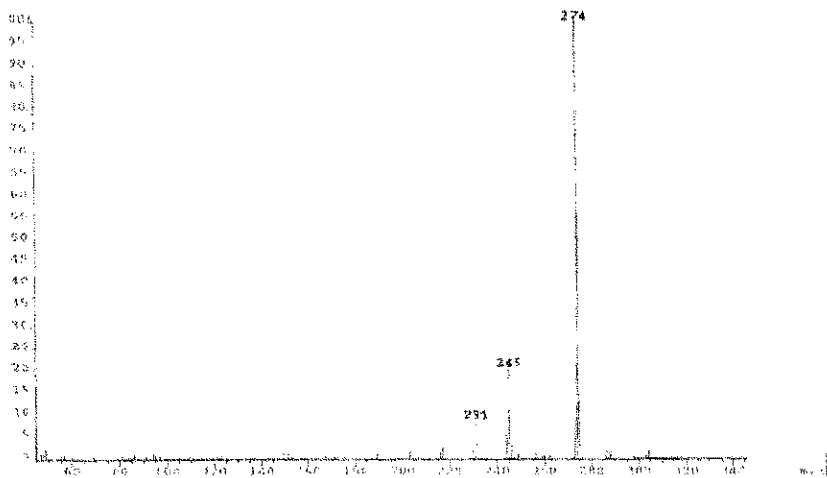


Fig 2. EM del compuesto GTA

Datos espectroscópicos de **2**:

UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{(MeOH, nm)}}$: 235h, 253, 277, 331 y 398 (Fig. 3)
RMN- ^1H δ_{ppm}	: 3,89 3,95 6,33 6,53 6,68 7,24 11,30 11,97
RMN- ^{13}C δ_{ppm}	: 55,92 57,48 93,69 97,88 102,30 109,30 120,53
	139,8 150,22 156,22 158,25 162,02 167,09 184,91
EM (m/z)	: 288, 273, 230 (Fig. 4)

DISCUSION DE RESULTADOS

COMPUESTO **1**

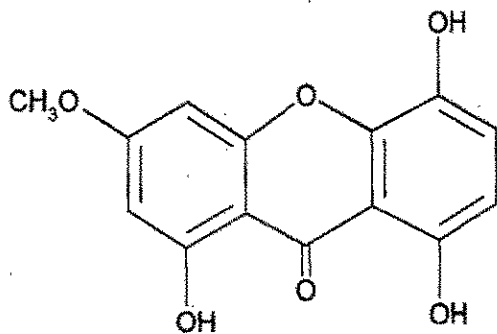
Del extracto diclorometánico del tallo se pudo separar por simple filtración un polvo amarillo parduzco, que con la finalidad de purificarlo fue lavado varias veces con una mezcla de CH_2Cl_2 :MeOH (1:1) obteniéndose un peso de 3,542 g. Este compuesto es soluble en hexano, diclorometano, y acetato de etilo, presenta un punto de fusión de 191–193 °C.

En una cromatografía de capa delgada en diclorometano, presenta un R_f de 0,36, a la luz visible la mancha es de color amarillo, este color se intensifica cuando es revelado con NH_3 .

En un análisis de HPLC (Fig. 1 a) se observa un $t_r=43,25$

El espectro UV (Fig. 1 b) presenta 4 absorciones a 254, 278, 333, y 380 nm, valores que son característicos para una xantona (1), lo que confirmaría que se trata de este tipo de compuesto.

El espectro RMN- ^1H presenta las siguientes señales características: 2 señales dobletes a 6,13 y 6,49 ppm, que correspondería a dos protones en posición orto y 2 señales singulete a 7,22 y 7,11 ppm, indicando que esos protones podrían estar en posición meta, las otras 3 posiciones estarían sustituidas por un grupo OCH_3 (3,65 ppm) y dos grupos OH (11,14 y 11,94 ppm).



1

En el espectro de RMN- ^{13}C (ppm), observamos las siguientes señales características 184,24 ppm ($-\text{C}=\text{O}$); 55,28 ppm ($-\text{OCH}_3$) y cuatro señales que corresponderían a carbonos oxigenados (135,23 148,22 162,34 y 166,60 ppm).

El análisis DEPT nos muestra 4 carbonos metínicos (92,10 96,91 109,21 y 122,91 ppm), un carbono metílico (55,19 ppm) y cuatro carbonos cuaternarios sp^2 (107,39 109,21 149,30 y 152,42 ppm).

Por un análisis de espectrometría de masas (Fig. 2) obtenemos:

EM: m/z 274 (M^+ , 100)	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6$
245 ($\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_5$, 20,34)	
231 ($\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_5$, 8,40)	

Estos resultados y los anteriores nos permiten llegar a la conclusión de que el compuesto GTA es:

3-OMe-1,5,8-OH xantona (Bellidifolina) **1**.

COMPUESTO **2**

Se lograron aislar 100 mg de agujas amarillas intensas de punto de fusión 185–186 °C. Este compuesto proveniente de la fracción GT3 del extracto diclorometánico de raíces, tallos y flores de *G. thyrsoides* es soluble en hexano, acetona, acetato de etilo e insoluble en metanol.

Presenta un R_f de 0,51 en CCD, usando como sistema tolueno: CH_2Cl_2 (1:1), a la luz visible es de color amarillo y al ser revelado con H_2SO_4 cc + calor en el UV a 254 nm presenta un color amarillo intenso y a 366 nm se observa un color anaranjado tenue.

En un análisis de HPLC se observa un $t_r=55,03$ El análisis UV nos confirma la presencia de una xantona (Fig. 3), ya que presenta las 4 absorciones características de este producto natural:

UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{(máx MeOH, nm)}}$: 235h, 253, 277, 331 y 398.

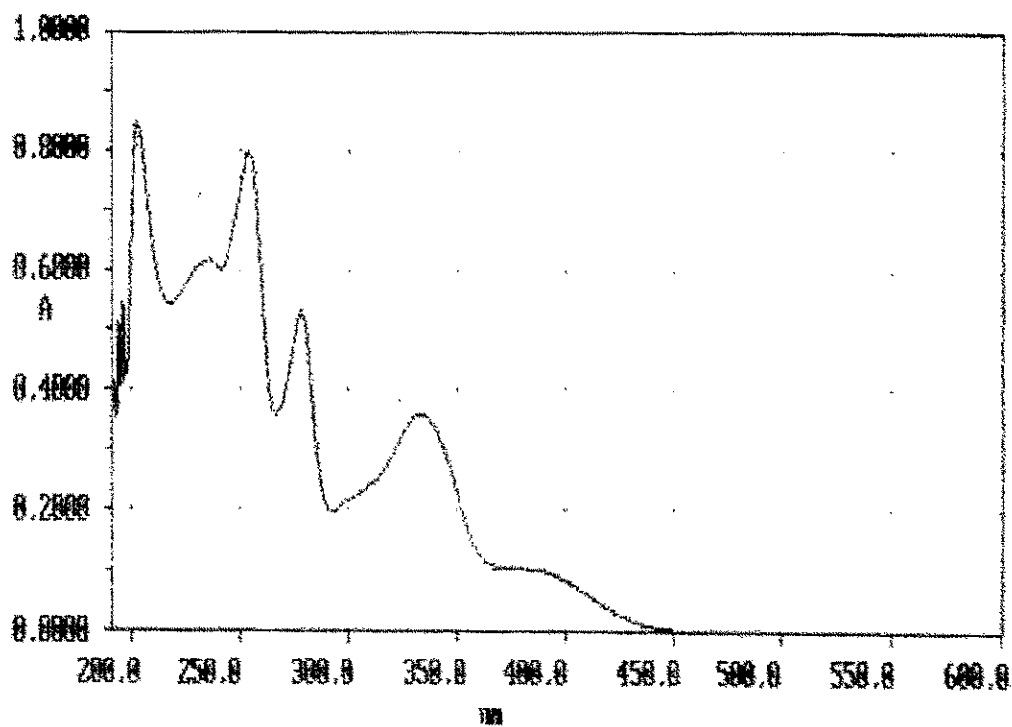


Fig 3. UV del compuesto GT3

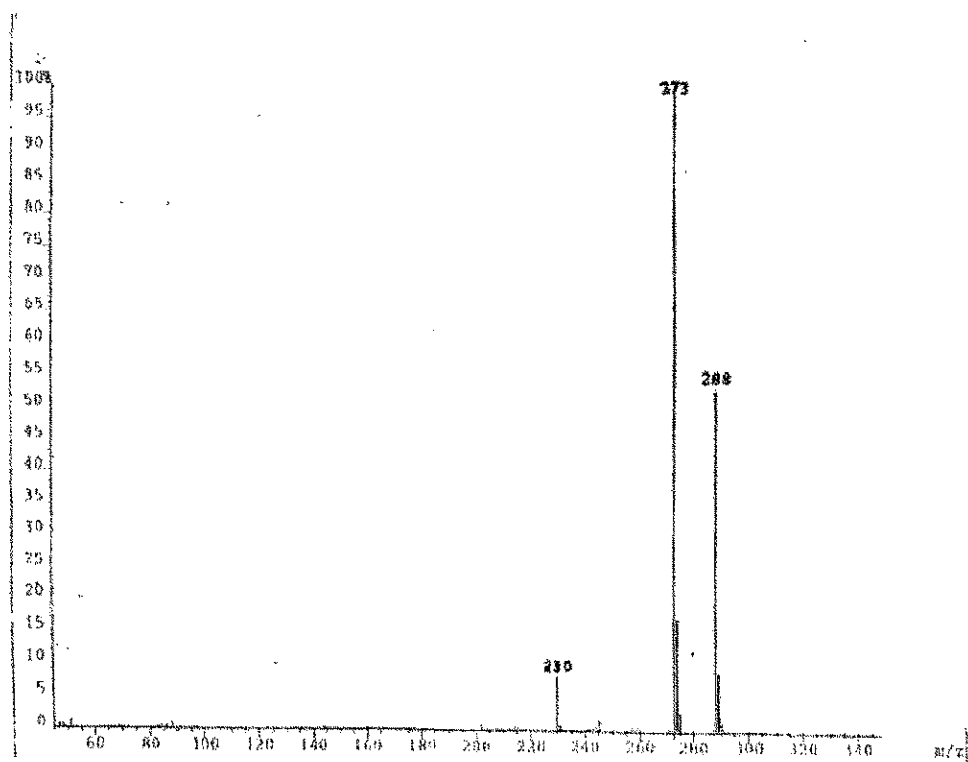


Fig 4. EM del compuesto GT3

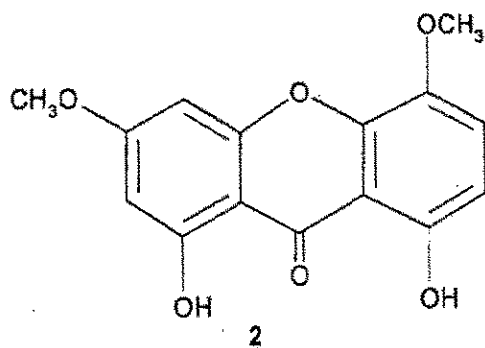
El espectro RMN-¹H presenta las siguientes señales características 3,89 y 3,95 ppm que corresponderían a 2 grupos -OCH₃; y 11,30 11,97 ppm corresponderían a dos grupos OH. Dos señales dobles a 6,33 y 6,53 ppm que correspondería a dos protones en posición orto y dos señales singulete a 6,68 y 7,24 ppm indicando que esos protones podrían estar en posición meta.

Al analizar el espectro RMN-¹³C (dppm), encontramos las siguientes señales características: 184,91 ppm (C=O); 57,48 y 55,92 ppm (-OCH₃).

En el análisis DEPT (Fig. 5) se observa 4 carbonos metínicos (97,88 93,69 109,36 y 120,53); 2 carbonos metílicos (55,92 57,48) y 4 carbonos cuaternarios (109,30 139,88 102,30 y 158,25).

Por un análisis de espectrometría de masas (Fig. 4) obtenemos:

EM: m/z 288(C ₁₅ H ₁₂ O ₆)	54,06
273(C ₁₄ H ₉ O ₆)	100,0
230(C ₁₂ H ₆ O ₅)	8,33



Por todos estos datos espectroscópicos, se concluye que la estructura de GT3 es: 1,8-OH-3,5-OMe xantona (Swerchirina) **2**.

CONCLUSIONES

Del extracto diclorometánico se ha aislado y caracterizado:

3-OMe-1,5,8-OH xantona (Bellidifolina), que es el compuesto **1**

1,8-OH-3,5-OMe xantona (Swerchirina), que es el compuesto **2**

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

Bibliografía

- [1] O. Lock de Ugaz, (1994) Investigación Fitoquímica, 2da edición. Fondo Editorial PUCP, Lima
- [2] R. K. Chaudhuri y S. Ghosal *Phytochemistry* **10**, 2425(1971)
- [3] M. Hostettmann-Kaldas, K. Hostettmann, O. Sticher *Phytochemistry* **20**, 443(1981)
- [4] R.K. Asthana, N. K. Sharma, D. Kulshreshtha, S.K. Chatterjee *Phytochemistry* **30**, 1037(1991)