

# Flavonoides del *Pseudognaphalium moritzianum* (Klatt) Badillo

DIOLIMAR BUITRAGO B. Y ANTONIO MORALES M.

Instituto de Investigaciones. Facultad de Farmacia. Universidad de Los Andes,  
Mérida-Venezuela. diolbui@ing.ula.ve

## RESUMEN

Las partes aéreas del *Pseudognaphalium moritzianum* (Klatt) Badillo., fueron extraídas con alcohol isopropílico en un soxhlet hasta agotamiento. El extracto alcohólico concentrado fue sometido a cromatografía en columna al vacío usando como solvente inicial hexano y luego mezclas de acetato de etilo y metanol en polaridad creciente. De las fracciones eluidas con hexano:acetato de etilo (95:5), se obtuvo un sólido amarillo, el cual resultó ser una mezcla de dos sustancias de naturaleza flavonoídica, las cuales fueron identificadas como quercetina (I) y luteolina (II). La presencia de estas sustancias como mezcla, nunca ha sido reportada en ninguna especie de éste género, hasta los momentos.

## ABSTRACT

The aerial parts from *Pseudognaphalium moritzianum* (Klatt) Badillo., were extracted with isopropilic alcohol in soxhlet until wasting. The alcoholic concentrated extract was submitted to purification in vacuum chromatography using hexane as initial solvent and then mixtures of ethyl acetate and methanol with increasing polarity. The fractions eluted with hexane:ethyl acetate (95:5), afforded a yellow product, a mixture of two flavonoidic substances which were identified as quercetin (I) and luteolin (II). The presence of this two substances as a mixture, never before has been reported in any species of these genus, until the present.

## PALABRAS CLAVE

Asteraceae, *Pseudognaphalium moritzianum*, flavonoides.

## AGRADECIMIENTO

Al Prof. Pablo Meléndez por su colaboración en la identificación del material botánico y al Prof. Ali Bahsas

por su valiosa ayuda en la realización de los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Protones.

## INTRODUCCIÓN

El género *Pseudognaphalium* Kirp. pertenece a la familia Asteraceae, Tribu Gnaphalieae. Esta tribu es de distribución mundial, con cerca de 160 géneros y más de 2000 especies; en Venezuela se encuentran 8 géneros y más de 26 especies (Badillo, 1997). Algunas especies del género *Pseudognaphalium*, anteriormente se ubicaban dentro del género *Gnaphalium*. Desde el punto de vista químico, el género *Pseudognaphalium* Kirt., se caracteriza por contener flavonoides, entre algunas de las especies que presentan esta clase de compuestos tenemos *P. robustum* y *P. cheiranthifolium* de los cuales se han aislado dos nuevos flavonoides acetilados conocidos como 5,7-dihidroxi-3,8-dimetoxiflavona 8-O-[(E)-2-metil-2-butenato] y 5,7,8-trihidroxi-3,6-dimetoxiflavona 8-O-[(E)-2-metil-2-butenato] (Urzua, et al., 1999). Es importante considerar que debido a que ciertas especies del género *Pseudognaphalium* son utilizadas como plantas medicinales por los habitantes del páramo, por sus propiedades sudoríficas, depurativas, así como en caso de gripes y bronquitis. Cabe esperar que algunos de los metabolitos secundarios que se encuentran en estas especies tengan actividad biológica y/o farmacológica; por lo que se podría suponer que las sustancias biosintetizadas en el *P. moritzianum* (Klatt) Badillo., sean potencialmente activas. Continuando nuestras investigaciones sobre la flora de la familia Asteraceae de los páramos andinos (Morales y Rosquete, 1980) (Morales, et al., 1984) (Rojas y Morales, 2000), en el presente trabajo se exponen los resultados hasta ahora obtenidos en el análisis fitoquímico del *Pseudognaphalium moritzianum* (Klatt) Badillo., que hasta los momentos no había sido estudiado químicamente. Esta especie, endémica de los páramos andinos venezolanos (Gil y Carmona, 1997), es una planta herbácea de ramas densamente blanco-lanosas,

con hojas alternas y sésiles de forma estrecho-lanceoladas (Badillo, 1997).

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Material vegetal:

Para el estudio del *Pseudognaphalium moritzianum* (Klatt) Badillo, se emplearon las partes aéreas (hojas, ramas y flores), recolectadas en la carretera del Páramo Vía Apartadero-Santo Domingo. La determinación botánica fue realizada por el Prof. Pablo Meléndez y un voucher fue depositado en el Herbario MERF de la Facultad de Farmacia bajo el N° DB 003.

### Extracción:

El material botánico seco, se pulverizó y se extrajo a través de la técnica de extracción continua en un soxhlet hasta agotamiento. El extracto alcohólico se concentró al vacío.

### Cromatografía en columna y Cromatografía en capa fina:

En la cromatografía en columna al vacío se utilizó silicagel 230-400 mesh (40-63  $\mu$ ) marca Sigma y para las cromatografías en capa fina se usó silicagel tipo GF (10-40 $\mu$ ) marca Sigma.

Para las separaciones en columna se usaron los solventes hexano, acetato de etilo y metanol en grado técnico destilados previamente.

### Estudios espectroscópicos:

El espectro UV fue realizado en un aparato UV Perkin-Elmer Lamda 3B UV/VIS espectrometer y se efectuó en MeOH.

Para la Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN-<sup>1</sup>H) se empleó un equipo marca Bruker modelo Avance de 400 MHz, del Laboratorio de Resonancia de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes.

En la determinación de los pesos moleculares se empleó un espectrómetro Hewlett Packard, del Laboratorio de Organometálicos de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes.

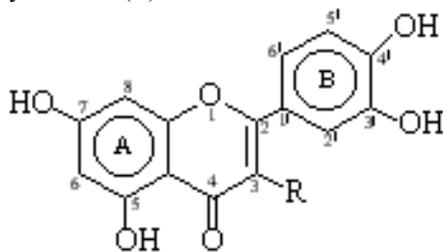
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De las fracciones eluidas con hexano:acetato de etilo (95: 5) de la cromatografía al vacío del extracto alcohólico del *Pseudognaphalium moritzianum* (Klatt) Badillo se obtuvo una sustancia cristalina amarilla, pura en cromatografía en capa fina, que en el espectro U.V. presentó absorciones a 270 nm y 327 nm, bandas características de las bandas I y II correspondientes a los anillos A y B de los flavonoides respectivamente. Su espectro de masas mostró fragmentos en la zona de los pesos moleculares a 286 m/e (M<sup>+</sup>, 100 %) y 302 m/e (M<sup>+</sup>, 85 %), valores que encajan para una mezcla de dos sustancias de naturaleza flavonoídica de fórmula molecular C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> y C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>. Por otra parte, en el RMN-<sup>1</sup>H aparecen un conjunto de señales cuyos desplazamientos químicos, tipo de desdoblamiento y valores relativos de integración se presentan en la TABLA I. Los valores de los desplazamientos químicos ( $\delta$ ), los desdoblamientos de las señales así como sus constantes de acoplamiento se acogen a los presentados en la literatura para los protones de los anillos A y B de los flavonoides, de la quercetina (I) y luteolina (II) (Batterham and Highet, 1964) (Mabry, et al., 1965)

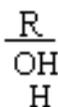
**TABLA I.** Valores de RMN-<sup>1</sup>H de la mezcla de flavonoides en CD<sub>3</sub>OH y sus correlaciones con la quercetina (I) en SO<sub>2</sub>(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y luteolina (II) en CCl<sub>4</sub>

$\delta$	Tipo de desdoblamiento y Cte de acoplamiento	Integración	Quercetina (I)	Luteolina (II)
7.817	d (J 2 cps)	1.00	2'	-
7.715	dd (J 7 cps y 2 cps)	1.07	6'	-
7.463	m	1.33	-	6'
			-	2'
6.978	t (J 7 cps)	1.82	5'	5'
6.620	s	0.63	-	3
6.520	d (J 2 cps)	0.59	-	8
6.470	d (J 2 cps)d	1.06	8	-
6.290	(J 2 cps)	0.61	-	6
6.264	d (J 2 cps)	1.07	6	-

Análisis minucioso de los de la TABLA I para la integración de los protones nos permiten adelantar a primera vista que los desplazamientos químicos presentados a d 7.817 ppm, d 7.715 ppm, d 6.470 ppm y d 6.264 ppm se ascriben a un conjunto de protones aromáticos de uno de los compuestos (I) flavonoídicos presentes en la mezcla, ya que el valor de sus integraciones son equivalentes (» 1), por otra parte los desplazamientos químicos a d 6.620 ppm, d 6.520 ppm y d 6.290 ppm pertenecen al otro compuesto (II) que compone la sustancia cristalina amarilla, debido a que las integraciones correspondientes giran alrededor de un mismo valor (» 0.6). Ello nos lleva a afirmar que la relación entre las sustancias en la mezcla es de 1/0.6, lo que equivale a decir que (I) se encuentra en un porcentaje de 62.5% y (II) en 37.5 %. Así mismo la señal a d 7.463 ppm, aunque con vecindades diferentes se atribuyen a dos protones de la sustancia (I), por ser el valor de la integración (1.33) el doble de la correspondiente a uno de sus protones y la señal que aparece como triplete a d 6.978 ppm, se atribuye a la presencia de un protón de la sustancia (I) y a otro de la sustancia (II), por corresponder el valor (1.82) de la integración a la suma aproximada de los valores atribuidos a cada uno de ellos. Además la presencia de solo una señal singlete a d 6.620 nos lleva a adelantar que la sustancia (II) es una flavona y que la sustancia (I) es un flavonol. Por otra parte, el patrón de las señales observadas entre (d) 6.500 ppm. y (d) 6.260 ppm sugieren que ambas sustancias poseen el mismo modelo de sustitución en el anillo A, al igual que en el anillo B entre (d) 7.817 p.p.m. y (d) 6.978 ppm, que en nuestro caso particular por tratarse de una mezcla, algunas de las señales aparecen solapadas para protones que pertenecen a ambas sustancias y/o a protones de diferentes carbonos de una misma sustancia, por lo que podemos afirmar sin ninguna duda que la única diferencia entre (I) y (II) es el tipo de sustituyente en el C-3, que por demás define la naturaleza de las sustancias, que como habíamos anunciado previamente corresponden a la quercetina (I) y luteolina (II).



(I) Quercetina  
(II) Luteolina



## CONCLUSIONES

1. Se obtuvo una mezcla de dos flavonoides, que según los datos espectroscópicos permiten dar a conocer que son del tipo flavonol y flavona.
2. El flavonoide tipo flavonol se encuentra en mayor proporción (62.5%), en relación a la flavona que se encuentra en una menor proporción (37.5%).
3. Los flavonoides componentes de la mezcla se identificaron según los estudios espectroscópicos como:
  - 3,5,7,3',4'-pentahidroxiflavona conocido también como quercetina (Tipo flavonol).
  - 5,7,3',4'-tetrahidroxiflavona conocido también como luteolina (Tipo flavona)
4. Hasta donde alcanzan nuestros conocimientos en ninguna de las especies del género *Pseudognaphalium*, nunca antes se habían reportado como mezcla estas dos sustancias.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Badillo, V. 1997. **Los Géneros de las Compositae (Asteraceae) de Venezuela: Clave Artificial para su Determinación.** Ernstia. Vol. 6 (2-3): 51-168.
- Batterham, T.J. and Highet, R. J. 1964. **Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Flavonoids.** Aust. J. Chem. Vol. 17: 428-439.
- Gil, R. y Carmona, J. 1997. **Índice de la Flora Endémica de Venezuela.** Rev. Facultad de Farmacia. Vol. 41: 15-32.
- Mabry, T., Kagan, J., and Rösler, H. 1965. **NMR Spectra of Trimethylsilyl Ethers of Flavonoid Glycosides.** Phytochemistry. Vol. 4: 177-183.
- Morales, A., y Rosquete, C. 1980. **Derivados del Kaureno en el *Baccharis trinervi* Persson.** Rev. Latinoamer. Quim. Vol. 11 (3-4): 112-113.
- Morales, A., Nuñez O., Rosquete, C., y Montilla, A. 1984. **Flavonas del *Baccharis decussata* (Klatt) Hieron.** Anales de Química de la Real Sociedad Española de Química. Vol. 80c (1): 98-99.
- Rojas, J., y Morales, A. 2000. **Estudio de los Componentes Químicos del *Baccharis decussata* (Klatt) Hieron.** Rev. Ciencia. Vol. 8 (2): 251-256.
- Urzua, A., Mendoza, L., Tojo, E., y Rial, M. E. 1999. **Acylated Flavonoids from *Pseudognaphalium* Species.** J. Nat. Prod. Vol. 62 (2): 381-382.