

DILUCIDACIÓN ESTRUCTURAL DE DOS NUEVAS BIANTRAQUINONAS DE ORIGEN NATURAL

Dimmer J. A.¹, Núñez Montoya S. C.¹, Mendoza C. S.², Cabrera J. L.¹

¹ IMBIV-CONICET - Farmacognosia, Dpto. de Farmacia, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. Haya de la Torre y Medina Allende, Ciudad Universitaria. Córdoba X5000HUA. Argentina

² Dpto. de Farmacia, Facultad de Ciencias Químico Farmacéuticas y Bioquímicas, Universidad de San Francisco Xavier de Chuquisaca. Dalence 51, Sucre. Bolivia.

jdimmer@fcq.unc.edu.ar

Introducción

Heterophyllaea J.D. Hook. (Rubiaceae) es un género sudamericano representado por sólo dos especies: *H. pustulata* Hook. f. y *H. lycioides* (Rusby) Sandwith, ambas descritas como fototóxicas en informes etnobotánicos. *H. pustulata* es nativa de la zona cordillerana de Argentina y Bolivia, y ha sido ampliamente estudiada por nuestro grupo de investigación en cuanto a su composición química y al potencial farmacológico de sus componentes fotosensibilizantes^{1,2}. Para completar los estudios relativos al género, se inició la evaluación fitoquímica de la otra especie que tiene distribución en la región andina de Bolivia y Perú. Además, *H. lycioides* no cuenta con antecedentes acerca de la naturaleza de los compuestos responsables de la fototoxicidad atribuida a esta planta. En informes previos sobre esta especie, hemos descrito el aislamiento y elucidación estructural de cinco derivados antraquinónicos, cuatro de los cuales resultaron ser estructuras conocidas y una de ellas, 5-clorosoranjidiol, una nueva estructura dentro de la familia de las antraquinonas³ (AQs). Continuando con el estudio químico de los principales metabolitos secundarios de *H. lycioides*, se aislaron y purificaron en esta oportunidad dos nuevos derivados antraquinónicos, cuya dilucidación estructural es el objetivo del presente trabajo.

Materiales y métodos

Parte aéreas desecadas de la especie *H. lycioides* fueron extraídas con solventes de polaridad creciente utilizando un aparato Soxhlet, obteniéndose 4 extractos: Hexánico (Hx), Bencénico (Ben), Acetato de etilo (AcOEt) y Etanólico (EtOH). Mediante el uso de técnicas cromatográficas (CC y TLC), se aislaron y purificaron diferentes compuestos a partir de los extractos Ben y AcOEt. Las estructuras químicas de los derivados antraquinónicos purificados fueron elucidadas por distintas técnicas espectroscópicas: UV-V, HRMS, IR, CD, RMN ¹H y ¹³C (HSQC, HMBC, COSY).

Resultados

A partir del extracto Ben, se aisló una biantraquinona, que fue identificada como 2-hidroximetil-2'-metil-1,1',6,6'-tetrahidroxi-5,5'-biantraquinona (Fig. 1), la cual denominamos lycionina. Del extracto AcOEt se aisló una biantraquinona clorada, denominada 7-clorobisoranjidiol dado que su dilucidación estructural estableció su identidad como 7-cloro-2,2'-dimetil-1,1',6,6'-tetrahidroxi-5,5'-biantraquinona (Fig. 2).

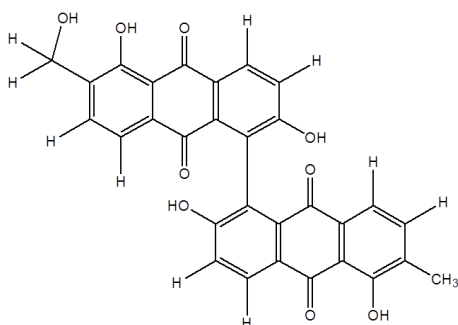


Fig. 1: Lycionina

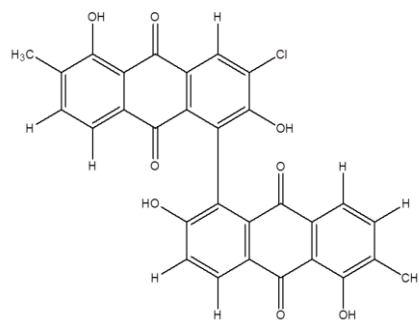


Fig. 2: 7-Chlorobisoranjiol

Conclusiones

El presente estudio realizado sobre las partes aéreas de *H. lycioides*, dió por resultado el aislamiento y elucidación estructural de dos nuevas biantraquinonas, lycionina y 7-clorobisoranjiol, siendo este último el segundo derivado clorado aislado de esta especie vegetal. Cabe destacar que en la naturaleza, a pesar que se han encontrado compuestos clorados en organismos y microorganismos marinos, líquenes y hongos, estos metabolitos son poco frecuentes en plantas superiores y las estructuras cloradas informadas pertenecen a diversas familias de compuestos, como psoralenos, iridoides, alcaloides, tiofenos, entre otros. Sin embargo, si nos referimos específicamente a derivados antraquinónicos clorados, nuestra búsqueda bibliográfica permitió detectar solo dos referencias donde se aislaron AQs clorada, una de ellas de *Sesamum indicum* (Pedaliáceas) y la otra de *Cassia siamea* (Fabáceas)^{4,5}. En consecuencia, 5-clorosoranjiol y 7-clorobisoranjiol, serían las primeras AQs cloradas aisladas de la familia de las Rubiáceas.

Referencias

1. Sandwith NY. Kew Bolletin 1949; 4(2): 253-264.
2. Comini Laura R., Susana C. Nuñez Montoya, Gustavo A. Argüello and José L. Cabrera "Photophysical, photochemical and photobiological properties of anthraquinones isolated from a phototoxic vegetal species: *Heterophyllaea pustulata*". *Trends in Photochemistry & Photobiology*.(Review) Ed. Research Trends (L) Ltd. Kerala (India); 2010, pág 17-36.
3. J. Dimmer, S. Núñez, C. Mendoza, J. Cabrera. XIV Simposio Latinoamericano Farmacobotánica. Rosario, 2013.
4. Koyama J, Morita I, Tagahara K, Aqil M. "Biantraquinones from *Cassia siamea*". *Phytochemistry* 2001; 56: 849–851.
5. Furumoto T, Iwata M, Feroj Hasan AF, Fukui H. "Anthrasesamones from roots of *Sesamum indicum*". *Phytochemistry* 2003; 64(4): 863-6.