

Sección: Química Orgánica

Elucidación estructural de dos nuevas antraquinonas obtenidas de *Galium latoramosum* Clos.

Laura Mugas^{1*}, Laura Rojas², Jaqueline Joseau², Susana C. Núñez Montoya¹.

1. IMBIV, CONICET, Dpto. Farmacia, Fac. Cs. Qcas. Universidad Nacional Córdoba.
CP: X5000HUA. Córdoba, Argentina.
2. Silvicultura, Fac. Cs. Agropecuarias, UNC, Córdoba, Córdoba, Argentina.
(*) E-mail: mmugas@fcq.unc.edu.ar

Introducción

Galium latoramosum Clos., “raíz de teñir” es una especie herbácea, perteneciente a la familia de las Rubiáceas, que habita el centro y norte de Argentina. Popularmente, se usan sus raíces para teñir y como agente antibacteriano, antifúngico, diurético y para tratar diferentes afecciones de riñones¹⁻⁴. El género *Galium* se caracteriza por su alto contenido de antraquinonas (AQs), las cuales han demostrado exhibir diversos efectos biológicos⁵. El objetivo de este trabajo fue el estudio químico de los principales metabolitos secundarios de *G. latoramosum*.

Materiales y métodos

Esta especie vegetal se recolectó en Ongamira (Córdoba, Argentina) y una muestra de herbario se depositó en el Herbario ACOR (U.N.C.) como 09.III.2015, L. Rojas *et al.* LCM 999 (ACOR). Las raíces molidas (118,0 g) se extrajeron con solventes de polaridad creciente en un aparato Soxhlet (benceno, acetato de etilo, etanol y agua). El material vegetal remanente se sometió a una maceración con butanol-acetato de etilo (8:2), obteniéndose el extracto ButOH-AcOEt. Este extracto seco (12,18 mg) se disolvió en agua y se particionó con n-hexano. La fase orgánica obtenida se concentró a presión reducida y se sometió a purificación a través de una columna cromatografica de silica gel 60, la cual se eluyó con un gradiente de n-hexano-AcOEt. Los eluyentes se testearon por TLC en silica gel 60 sin fluorescencia con n-hexano-AcOEt-ácido fórmico (75: 25: 1) como fase móvil, y las fracciones con similar patrón cromatográfico se agruparon de manera que, se obtuvieron 3 fracciones principales (A-C). La fracción B se seleccionó para ser purificada por TLC preparativa con n-hexano-AcOEt (9: 1). La elucidación estructural se llevó a cabo a través de análisis por espectrofotometría UV-vis, espectrometría de masas y espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones (RMN-¹H) y bidimensional (HSQC, HMBC, COSY).

Resultados

La metodología de purificación aplicada nos permitió obtener los compuestos **1** (0,52 mg) y **2** (0,34 mg), caracterizados por los R_f en n-hexano-AcOEt-ácido fórmico (75: 25: 1), respectivamente.

El compuesto **1** presentó un ión molecular de m/z 339.0855 [M-H]⁻ (calculado para C₁₉H₁₆O₆) según MS-ESI-HR. El espectro de RMN-¹H mostró la presencia de cinco protones aromáticos en las posiciones 4, 5, 6, 7 y 8 lo cual se correlaciona con AQs trisustituidas; y los sustituyentes identificados fueron ubicados en el núcleo fundamental a

través de los datos obtenidos por RMN bidimensional, estos fueron: 1-OH, 2-COOCH₂CH(CH₃)₂ y 3-OH (Fig. 1).

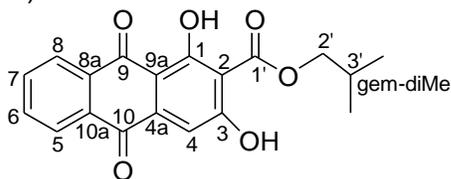


Figura 1: compuesto 1

El compuesto 2 exhibió un ión molecular de m/z 363.12029 [M+Na] (calculado para C₂₀H₂₀NaO₅) según MS-ESI-HR. Los espectros UV-vis y RMN-H¹ fueron similares a los del compuesto 1, indicando que se trata de una antraquinona sustituida en las posiciones 1, 2 y 3. A través de las señales de protones y de los espectros de RMN bidimensionales se pudo determinar que los sustituyentes son: 1-OH, 2-CH₂OCH₂CH(CH₃)₂ y 3-OCH₃ (Fig. 2).

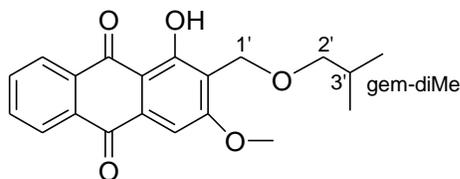


Figura 2: compuesto 2

Conclusiones

Mediante el análisis de los datos espectrales el compuesto 1 fue identificado como 2-carboxiisobutil-1,3-dihidroxi antraquinona, la cual denominamos “isobutil éster de munjistina” (Fig. 1); y el compuesto 2 corresponde a la estructura 1-hidroxi-2-isobutoximetil-3-metoxi antraquinona, denominada “2-isobutoximetil-3-metil éter de xantopurpurina” (Fig. 2). El hallazgo por primera vez de estas dos estructuras en la naturaleza representan un gran aporte tanto para la familia de las AQs como para el estudio fitoquímico de la especie *Galium latoramosum* Clos.

Referencias

1. Trillo C, Demaio P (2007). Tintes naturales: guía para el reconocimiento y uso de plantas tintóreas del centro de Argentina. Ed. Sezo. Arg.
2. Giuntoli B (2005). I colorante vegetali nella tintura delle stoffe. Facoltà di Agraria. Università di Pisa. Publicado en Internet Disponible en [http:// www.percorsidiorientamento.it](http://www.percorsidiorientamento.it). Activo Julio 2011.
3. El-Gamal A, Takeya K, Itokawa H, Halim A, Amer M, Saad H-E, Awad A (1995). Anthraquinones from *Galium sinaicum*. *Phytochem* 40:245-51.
4. Barboza G, Cantero J, Núñez C, Pacciaroni A, Ariza Espinar L (2009). Medicinal plants: A general review and a phytochemical and ethnopharmacological screening of the native Argentine Flora. *Kurtziana* 34:7-365.
5. Wijnsma R, Verpoorte R. (1986). Anthraquinones in the Rubiaceae. En: *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products* (R Hill, H Krebs, R Verpoorte, R. Wijnsma – eds. W Herz, H Grisebach, G Kirby, Ch Tamm) Springer-Verlag, Wien, 49:79-149.