

Flavonoles aislados de *Pterocaulon virgatum* (L.) DC.

SILVIA L. DEBENEDETTI, GRACIELA E. FERRARO y JORGE D. COUSSIO

IQUIMEFA (Instituto de la Química y Metabolismo del Fármaco

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas,

Facultad de Farmacia y Bioquímica,

Universidad de Buenos Aires, Junín 956 - 2º Piso, 1113 Buenos Aires, Argentina

RESUMEN. Del extracto de acetato de etilo de las partes aéreas de *Pterocaulon virgatum* (Compositae) fueron aislados tres flavonoles y dos glucósidos flavonoides, identificados en base a su análisis espectroscópico como *quercetina*, *isoramnetina*, *ramnazina*, *isoquercitrina* (quercetina-3-glucósido) y *quercetina-3-diglucósido*.

SUMMARY. Three flavonols and two flavonol glucosides were isolated from the ethyl acetate extract of the aerial parts of *Pterocaulon virgatum* (Compositae). These were identified on the basis of spectroscopic analysis as *quercetin*, *isorhamnetin*, *ramnazin*, *isoquercitrin* (quercetin-3-glucoside) and *quercetin-3-diglycoside*.

INTRODUCCION

Pterocaulon virgatum (L.) DC., familia Compositae, de nombre vulgar "yaguararé-caá" o "yerba del gato montés", es una hierba perenne ampliamente distribuida en la región noreste de la República Argentina¹ y es usada en medicina popular o folklórica como digestiva y tónica (colagoga y colerética)², emenagoga e insecticida³.

En una publicación anterior se describe el aislamiento y la determinación de la estructura de uno de los tres isómeros del ácido isoclorogénico (el 3-4-dicafeoilquínico), aislado del extracto metanólico en alta proporción (1%).

Esta es la primera vez que esta sustancia se encuentra en la naturaleza sin

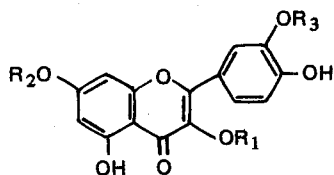
estar acompañada de sus otros isómeros⁴. El compuesto, de estructura semejante a la cinarina, tiene la misma acción colagoga y colerética, lo cual justifica el uso de *P. virgatum* en medicina popular.

En otra publicación posterior se comunica el aislamiento y la determinación de la estructura de dos cumarinas simples: *sabandinol* y *sabandinona*, aisladas del extracto clorofórmico⁵.

En el presente trabajo se describe el aislamiento e identificación de cinco flavonoles derivados de la quercetina y aislados de *P. virgatum*. Ellos son: *quercetina*, *isoramnetina* (quercetina-3-metoxi), *ramnazina* (quercetina-7,3'-dimetoxi), *isoquercitrina* (quercetina-3-glucósido) y *quercetina-3-diglucósido*.

PALABRAS CLAVE: *Pterocaulon virgatum*, Compositae, Flavonoles, Quercetina, Isoramnetina, Ramnazina, Isoquercitrina, Quercetina-3-diglucósido.

KEY WORDS: *Pterocaulon virgatum*, Compositae, Flavonols, Quercetin, Isorhamnetin, Ramnazin, Isoquercitrin, Quercetin-3-diglycoside.



- $R_1 = R_2 = R_3 = H$: Quercetina
 $R_1 = R_2 = H$; $R_3 = CH_3$: Isoramnetina
 $R_1 = H$; $R_2 = R_3 = CH_3$: Ramnazina
 $R_1 = Gluc$; $R_2 = R_3 = H$: Isoquercitrina
 $R_1 = Gluc - Gluc$; $R_2 = R_3 = H$: quercetina-3-diglicósido

Si bien estos flavonoles se han aislado con relativa frecuencia en la familia Compositae, esta es la primera vez que son citados para el género *Pterocaulon*.

METODO

La planta entera de *Pterocaulon virgatum* fue molida y extraída con metanol-agua (1:1). El extracto se llevó a seco a presión reducida y se tomó con agua. Al extracto acuoso se le hicieron particiones líquido-líquido con éter de petróleo, cloroformo, éter etílico y acetato de etilo.

Se tomaron 600 mg del extracto de acetato de etilo y se los sembró en una columna de 15 g de Polyclar, eluyéndose con cloroformo-metanol (1:1)⁶. El desarrollo de la columna fue seguido por cromatografía en cromatoplasas de celulosa usando ácido acético al 15% como fase móvil.

RESULTADOS

Fracción A: ramnazina (quercetina-3',7-dimetoxi), precipitado amarillo (3 mg), naranja al U.V. que se intensifica con amoníaco. P.F. 295-297 °C (lit. 294-296 °C)⁷. Se comprobó la estructura por U.V. y cromatografía contra testigo, usando como fase móvil ácido acético al 15%, ácido acético al 60% y fenol.

Fracción B: isoramnetina (quercetina-3'-metoxi), precipitado amarillo (5 mg), naranja al U.V. que se intensifica con amoníaco P.F. 302-303 °C (lit. 305 - 307 °C)⁷. Se comprobó la estructura por U.V. y cromatografía contra testigo usando como fase móvil ácido acético al 15%, ácido acético al 60% y fenol.

Fracción C: quercetina, precipitado amarillo (8 mg), naranja al U.V. que se intensifica con amoníaco. P.F. 317-318 °C (lit. 316-318 °C)⁷. Se comprobó la estructura por U.V. y cromatografía contra testigo usando como fase móvil ácido acético al 15%, ácido acético al 60% y fenol.

Fracción D: isoquercetina (quercetina-3-glucósido), precipitado amarillo (7 mg), marrón al U.V. que pasa al naranja en presencia de amoníaco. Por hidrólisis ácida con ácido clorhídrico 0,1 N a reflujo durante una hora dio como productos glucosa y quercetina. Basándose en el estudio del espectro U.V. en metanol, reactivos salinos e hidrólisis, se le adjudicó la estructura de quercetina-3-glucósido. P.F. 223-224 °C (lit. 220-222 °C)⁷. Se confirmó por cromatografía contra testigo usando como fase móvil ácido acético al 15%, ácido acético al 60% y fenol.

Fracción E: quercetina-3-diglicósido. La fracción fue cromatografiada en banda sobre papel Whatman N° 3 con ácido acético al 15% como fase móvil: al eluir la banda correspondiente con metanol precipitó un polvo amarillo amorfo (2 mg) cuyos datos de R_f coincidían con los tres diglicósidos de la quercetina. Por hidrólisis ácida cuantitativa con ácido clorhídrico 0,1 N a reflujo durante una hora dio como resultado 1 mol de quercetina para 2 moles de glucosa. En base al estudio de los des-

plazamientos salinos del espectro ultravioleta de esta sustancia (Tabla I) se observó que tenía sólo la posición 3 ocupada, tratándose por lo tanto de la quercetina-3-diglucósido, P.F. 182-186 °C (lit. 179-180 °C). desc.⁷.

AGRADECIMIENTOS. Este trabajo fue financiado en parte por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (Subsidio N° 6324 c, d y e).

	Metanol	Metóxido de sodio	Cloruro de aluminio	Cloruro de aluminio/ácido clorhídrico	Acetato de sodio	Acetato de sodio / ácido bórico
RAMNAZINA	368,(324) (290)(268) 254	450,(373) (315), 274 (desc.)	428, 344 (300), 268	423, 344 (300), 265	375,(300) 260 desc.	375, 300 260
ISORAMNETINA	370,(320) (300),(270) 253	437, 328 270, 240 (desc.)	427,(357) 300, 262	423,(358) (302), (270)	400, 300 273	370,(300) 270, 252
QUERCETINA	370,(301) (270), 255	328(desc) (245)	457,(333) (302) 272	430, 358 (300), 264	388 (desc) 328 274,(256)	387,(302) 261
ISOQUERCITRINA	357,(297) (270), 256	408, 320 272	431,(334) (302), 275	401, 348 (300), 271	386,(320) (278), 266	380,(298) 260
3,7 diglucósido de QUERCETINA	349, (300), (268), 256	408, 320, 274	442, 330 (303) 273	400, 342 (302) 270	367 (320) 270	367 (300) 268

Tabla I. Análisis espectroscópico de los flavonoles y glucósidos flavonoides de *Pterocaulon virgatum* (L.) DC. Los valores entre paréntesis corresponden a inflexiones ("shoulders"); desc: descompone

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Sorarú, S. B. y A. L. Bandoni (1978) "*Plantas de la Medicina Popular Argentina*", Ed. Albatros, Buenos Aires, Argentina.
2. Hieronymus, J. (1882) *Bol. Acad. Nac. Ciencias, Córdoba, Argentina* 42, 343.
3. Boelcke, O. (1981) "*Plantas Vasculares de la República Argentina nativas y exóticas*" F.E. C.I.C., Buenos Aires, Argentina.
4. Martino, V.S., S.L. Debenedetti y J.D. Coussio (1979), *Phytochem.* 18, 2052.
5. Debenedetti, S.L., G.E. Ferraro y J.D. Coussio (1981). *Planta Médica* 42, 97 - 8.
6. Harbone, J. B., T. J. Mabry and H. Mabry (1975) "*The Flavonoids*", Academic Press, N. York
7. Geissman, T. A. (1962). "*The Chemistry of Flaconoid Compounds*", The Macmillan Co., N. York.