

Aspectos Fitoquímicos de Especies Argentinas del Género *Achyrocline*

A.M. BROUSSALIS, G.E. FERRARO, A.A. GURNI y J.D. COUSSIO

IQIMEFA (Instituto de la Química y Metabolismo del Fármaco), UBA-CONICET, Cátedra de Farmacognosia y Cátedra de Farmacobotánica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, Junín 956, 1113 Buenos Aires, Argentina

RESUMEN. Se describe un estudio comparativo, fitoquímico y cromatográfico, de compuestos fenólicos presentes en cuatro especies del género *Achyrocline*: *A. satuireioides*, *A. tomentosa*, *A. flaccida* y *A. alata*.

SUMMARY. "Phytochemical Aspects of Argentine Species of the Genus *Achyrocline*". A phytochemical and chromatographic study of the polyphenolic compounds of the four species of the genus *Achyrocline* is described: *A. satuireioides*, *A. tomentosa*, *A. flaccida* and *A. alata*.

INTRODUCCION

El género *Achyrocline* presenta una gran área de distribución en la República Argentina. Las especies crecen desde las provincias de Salta y Jujuy hasta el Río Negro, habitando las zonas serranas del país (provincias del NO y centro). *A. flaccida* (Weinm.) DC., sin embargo, está más ampliamente distribuida en la Mesopotamia que en las serranías. *A. satuireioides* (Lam.) DC. crece en las serranías, en la Mesopotamia y en dunas costeras de la Provincia de Buenos Aires. Esta última especie mencionada es la de mayor distribución en la República Argentina, dado que crece en diez provincias. Existen otras especies de distribución más restringida, como *A. ramosissima* (Sch. Bip.) Britton ex Rusby, que fue

recolectada sólo en las sierras de las provincias de Jujuy, Salta y Tucumán.

Se procedió a realizar un estudio fitoquímico comparativo de cuatro de las especies que crecen en la República Argentina con el fin de determinar qué semejanzas y diferencias aparecían entre ellas, tomando como referencia flavonoides y otros fenoles. Se pudo determinar que algunos compuestos hallados podrían tener valor como marcadores quimiosistemáticos si se deseara realizar un estudio exhaustivo de todo el género.

En medicina popular se utilizan varias especies de este género: *A. flaccida*, conocida comúnmente con los nombres de "marcela" o "marcela macho", a la que se atribuyen propiedades febrífugas, antiespasmódicas

PALABRAS CLAVE: *Achyrocline*; Flavonoides; Cafeoilderivados; Marcadores quimiosistemáticos; Medicina popular

KEY WORDS: *Achyrocline*; Flavonoids; Caffeoylderivatives; Chemosystematic markers; Folk medicine

cas, estimulantes y emenagogas, *A. tomentosa* Rusby, cuyo nombre común es "vira vira" y a la que se atribuyen propiedades antitusivas y *A. satureioides*, conocida como "marcela" o "marcela hembra", de la que se demostrara que es capaz de incrementar el flujo de la bilis en ratas y que se utiliza en afecciones hepáticas¹.

Las acciones terapéuticas mencionadas aparentemente guardan relación con el alto contenido de polifenoles que aparecen en los extractos. En este caso, se trata de flavonoides y de derivados del ácido cafeico.

Aquí presentamos los resultados del estudio fitoquímico de las cuatro especies de mayor área de dispersión en nuestro país: *A. alata* (H.B.K.) DC., *A. flaccida*, *A. satureioides* y *A. tomentosa*.

MATERIALES Y METODOS

Material estudiado

A. alata: Leg.: A.A. Gurni; Los Cocos: paraje Cruz de Landajo, Córdoba; marzo 1983.

Determinación: uno de nosotros (A.A.G.) basado en la clave presente en la monografía del género para la Argentina confeccionada por Giangualani².

A. flaccida: Leg.: A. Schultz; Colonia Benítez, Chaco; febrero 1981.

Determinación: A. Schultz.

A. satureioides: Leg.: B. Sorarú; Concepción del Uruguay, Entre Ríos; 1978.

Determinación: B. Sorarú.

A. tomentosa: Leg.: A.A. Gurni; Los Cocos: paraje Cruz de Landajo, Córdoba; marzo 1983.

Determinación: vale lo mencionado para *A. alata*.

Ejemplares de herbario se han depositado en el Museo de Botánica "Juan A. Domínguez" de la Facultad de Farmacia y Bioquímica (Universidad de Buenos Aires).

Métodos

A partir de 1,0 kg de partes aéreas de las plantas desecadas al aire se realizaron extractos con metanol acuoso al 50% a temperatura ambiente. Estos extractos se eva-

poraron a sequedad a presión reducida y los residuos obtenidos fueron redissueltos en metanol. Una alícuota de aproximadamente 0,1 g se sembró en papel Whatman 3 MM para cromatografía preparativa (47 x 50 cm) y se desarrolló el cromatograma en dos dimensiones de acuerdo con la técnica descrita por Mabry³. Se detectaron y marcaron las manchas al UV y se eluyeron con metanol.

La purificación de las sustancias fue realizada por procedimientos standard, variando el sistema de solventes o por medio de cromatografía en columna^{4,5}. Las estructuras químicas de las sustancias fueron dilucidadas por medio de espectros UV, ¹H rmn y masa^{4,5}.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla 1 se consignan los diferentes flavonoides y los distintos derivados del ácido cafeico que se detectaron en las cuatro especies analizadas. Las figuras 1 a 4 muestran los respectivos perfiles cromatográficos. Como se puede observar, éstos resultan particularmente útiles para diferenciar cada una de ellas.

Se caracterizaron 28 sustancias. Con respecto a ellas, resulta interesante señalar lo siguiente:

a) La quercetagina (6-OH-quercetina) que es un flavonol muy distribuido dentro de las Compositae, aparece solamente en dos de las especies analizadas: *A. satureioides* y *A. tomentosa*⁴⁻⁸.

b) Las flavonas (cuando están presentes) son de estructura muy sencilla, en contraste con las que aparecen frecuentemente en las Compositae, que son generalmente polimetoxiladas.

c) Los flavonoles presentan una gran diversidad de derivados, lo que constituye un hecho significativo. Dos tipos principales de ellos fueron detectados: glicósidos basados

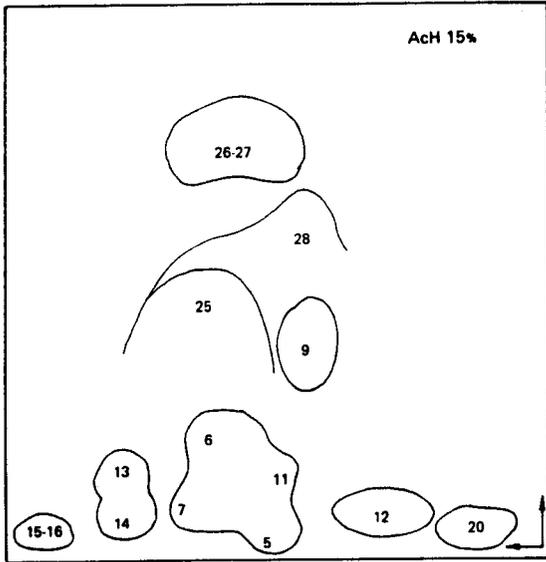


Figura 1. Perfil cromatográfico de *A. satyrioides*.

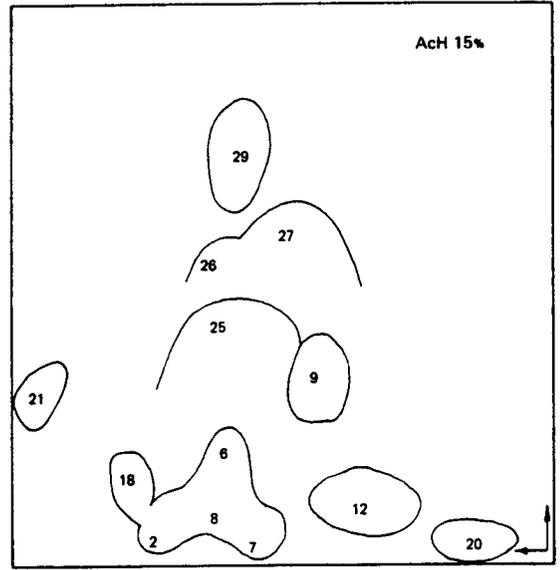


Figura 2. Perfil cromatográfico de *A. tomentosa*.

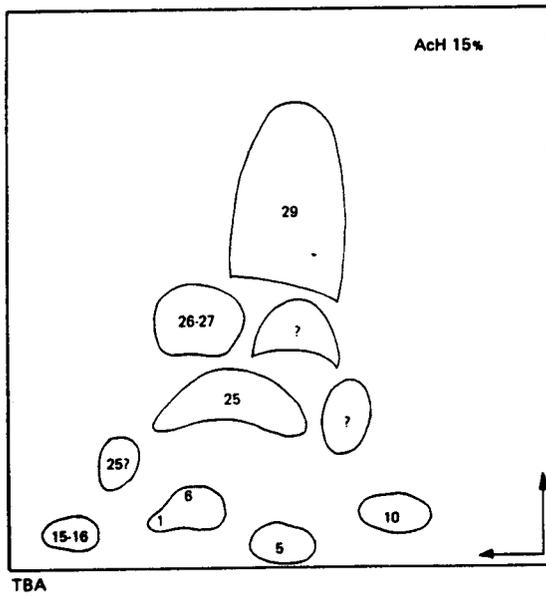


Figura 3. Perfil cromatográfico de *A. alata*.

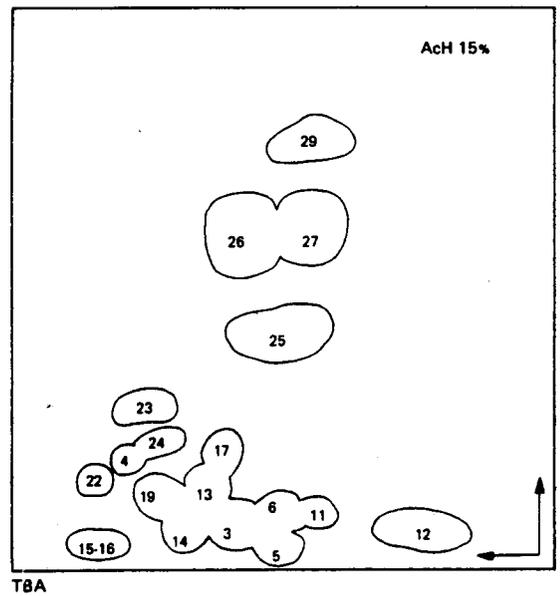


Figura 4. Perfil cromatográfico de *A. flaccida*.

	<i>A. alata</i>	<i>A. flaccida</i>	<i>A. satureioides</i>	<i>A. tomentosa</i>
FLAVONAS				
1. Apigenina	+			
2. Luteolina				+
3. Crisoeriol		+		
4. 4'-OH-5-OMe-7 (3-Me-2,3-epoxibutoxi) flavona		+		
FLAVONOLES				
5. Quercetina	+	+	+	
6. 3-OMe-Quercetina	+	+	+	+
7. 3,7-diOMe-Quercetina			+	+
8. 7-3'-diOMe-Quercetina				+
9. 3-OMe-Quercetina-7-diglic.			+	+
10. Quercetina-7-Glic.	+			
11. Tamarixetina (4'-OMe-Quercetina)		+	+	
12. Tamarixetina-7-Glic.		+	+	+
13. Galangina (3,5,7-triOH flavona)		+	+	
14. 3-OMe-Galangina		+	+	
15. Gnaphaliina (5,7-diOH-3,8-diOMe-flavona)	+	+	+	
16. Isognaphaliina (5-8-diOH-3,7-diOMe-flavona)	+	+	+	
17. 5,7,8-triOH-3-OMe-flavona		+		
18. 3,5-diOMe-flavona				+
19. 5-OH-3,8-diOMe-7 (3-Me-2,3-epoxibutoxi) flavona		+		
20. Quercetagetina (6-OH-quercetina)			+	+
FLAVANONAS				
21. 5,7,4-triOH-8,3'-diOMe-flavanona				+
22. 5-OH-7 (3Me-2,3-epoxibutoxi) flavanona		+		
23. 5-OMe-Naringenina	(+)	+		
CHALCONAS				
24. 4,2',4'-triOH-6'-OMe-chalcona		+		
ACIDO CAFEICO Y SUS ESTERES				
25. Acido cafeico	+	+	+	+
26. Acido clorogénico	+	+	+	+
27. Acido isoclorogénico	+	+	+	+
28. Cafeoilcalerianina (derivado del 4-Glucósido del alcohol 3,4-diOH-bencílico)			+	
29. Ester del ácido cafeico	+	+		+

Tabla 1. Flavonoides y cafeoil-derivados detectados en las especies de *Achyrocline* estudiadas.

en quercetina o metiléteres de la misma por un lado y metiléteres de la galangina por otro.

d) Los derivados de las calerianinas son muy poco comunes en la naturaleza y hasta ahora no fueron detectados en ninguna otra Compositae.

e) Los epoxibutoxiderivados también son muy poco comunes.

Como se desprende de la observación de los perfiles cromatográficos y de la tabla 1, cada especie presenta un modelo de distribución de flavonoides y cafeoilderivados que le es propio. Al respecto, resulta de interés el hecho de que *A. flaccida*⁵⁻⁷ muestra una mayor riqueza en compuestos que las otras tres especies analizadas: se detectaron en esta especie 19 substancias, en tanto que se comprobó la presencia de 15 en *A. satureioides*⁴ y de 13 en cada una de las restantes.

Las mayores diferencias encontradas entre las diferentes especies son:

A. alata. En esta especie se comprobó la presencia de apigenina, único compuesto que presenta un solo grupo -OH en el anillo B del esqueleto flavonoídico y que, por lo tanto, permite diferenciar esta especie de las otras tres. El perfil cromatográfico también difiere notablemente de los otros porque no presenta acúmulos de compuestos.

A. flaccida. Esta especie se caracteriza fundamentalmente por la presencia de los epoxibutoxiderivados. Estos corresponden a una flavona, un flavonol y una flavanona. Hasta el momento no pudo ser detectada su presencia en las otras especies analizadas.

A. satureioides. La presencia de cafeoilcalerianinas caracteriza a esta especie. Apparentemente estos compuestos muy poco comunes estarían restringidos sólo a ella.

A. tomentosa. Esta especie se caracteriza por la presencia de la flavona luteolina y de la 5,7,4'-triOH-8,3'-diOMe-flavanona.

A. flaccida y *A. satureioides* muestran una gran similitud en el contenido de flavonoles, dado que 8 de los mismos son comunes a ambas especies. De acuerdo con ello, serían dos especies muy relacionadas entre sí. Sin embargo, la presencia de 2-3-epoxibutoxiderivados únicamente en *A. flaccida* y las calerianinas, que aparecen sólo en *A. satureioides* acompañadas de quercetagina (ausente en *A. flaccida*), demuestran que esa posible relación desde el punto de vista químico es sólo aparente.

A. satureioides y *A. tomentosa* tienen nueve substancias en común. A la presencia de las calerianinas, que, como ya se mencionó, caracterizan a *A. satureioides*, se suma la ausencia en esta especie de la luteolina y de la 5,7,4'-triOH-8,3'-diOMe-flavonona, que fueron detectadas solamente en *A. tomentosa*.

De lo expuesto puede concluirse que, dentro de las especies analizadas, las calerianinas y los epoxibutoxiderivados y la 5,7,4'-triOH-8,3'-diOMe-flavanona serían los marcadores quimiosistemáticos de mayor utilidad, dada su poca frecuencia dentro del reino vegetal. Las flavonas apigenina y luteolina también podrían ser utilizadas como marcadores en estudios quimiosistemáticos del género, de acuerdo con su distribución dentro del mismo. En cuanto a la presencia de quercetagina, quercetina, galangina y los metiléteres de las dos últimas, si bien en conjunto permiten una buena diferenciación de las especies, no son característicos de ninguna de ellas.

Desde otro punto de vista, merece destacarse la detección de un único flavonoide, la apigenina, que posee un solo grupo -OH en el anillo B del esqueleto flavonoídico. Los otros flavonoides encontrados presentan en ese anillo un grupo o-diOH (derivados de la quercetina, luteolina, quercetagina) o ninguno (grupo de la galangina). Este último tipo de substancias que no poseen

sustituyentes en el anillo B resultan importantes desde el punto de vista quimiosistemático, dado que serían característicos de

la tribu Inuleae, a la que pertenece el género *Achyrocline*⁹.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Zardini, E.M. (1984) *Acta Farm. Bonaerense* 3: 77-99
2. Giangualani, R. (1976) *Darwiniana* 20: 549-76, f. 1-9
3. Mabry, T.J., K.R. Markham y M.B. Thomas (1970) "The Systematic Identification of the Flavonoids" 4. Springer Verlag. New York
4. Ferraro, G.E., C. Norbedo y J.D. Coussio (1981) *Phytochemistry* 20: 2053-4
5. Norbedo, C., G.E. Ferraro y J.D. Coussio (1981) *J. Natur. Prod.* 45: 635-6
6. Gutkind, G., C. Norbedo, M. Mollerach, G.E. Ferraro, J.D. Coussio y R. de Torres (1984) *J. Ethnopharmacol.* 10: 319-21
7. Norbedo, C., G.E. Ferraro y J.D. Coussio (1984) *Phytochemistry* 23: 2698-700
8. Ferraro, G.E., V.S. Martino, S.I. Villar y J.D. Coussio (1985) *Phytochemistry* 48: 817-8
9. Heywood, V.H., J.B. Harborne y B.L. Turner (1977) "The Biology and Chemistry of the Compositae". Academic Press. London, New York, San Francisco. Pág. 610