

Esteroles, Flavonoides y Lactonas Sesquiterpénicas aisladas de *Xanthium spinosum* (L.) Cronquist (Asteraceae)

Adriana SALINAS, Rosa E.L. de RUIZ y Sohar O. RUIZ*

Farmacognosia, Area de Farmacognosia, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, Av. Ejército de los Andes 950, (5700) San Luis

RESUMEN. *Xanthium spinosum* (Asteraceae) es una especie vegetal ampliamente usada en la medicina popular. De ella se aisló en la fracción soluble en éter de petróleo, un esteroles identificado como β -sitosterol. Además, aplicando la técnica de extracción con solventes de polaridad creciente se aislaron, en el extracto correspondiente al acetato de etilo, un pigmento flavonoide como genina, cuya identificación corresponde a quercetina y en el extracto de metanol cuatro flavonoides al estado de glicósidos siendo ellos pendulina, iocéina, centaurina y 3-O-glicósido patuletina. Por otro lado, mediante una técnica adecuada se aislaron dos lactonas sesquiterpénicas: frullania lactona y douglanina.

SUMMARY. "Sterols, Flavonoids, and Sesquiterpenic Lactones from *Xanthium spinosum* (Asteraceae)". *Xanthium spinosum* (Asteraceae) is a plant commonly used in popular medicine. A sterol, identified as β -sitosterol was isolated in the soluble fraction in petroleum light. Applying an extraction procedure with solvents of increasing polarity a flavonoid was isolated in the ethyl acetate extract, identified as quercetine. The methanol extract afforded four flavonoids as glycosides: penduline, iocetine, centaurine, and 3-O-glycoside patuletina. On the other hand, using a suitable technique two sesquiterpenic lactones were isolated: frullania lactone and douglanine.

INTRODUCCION

Prosiguiendo con el estudio de plantas con aplicación en la medicina popular, en el presente trabajo informamos sobre la detección de esteroides, flavonoides y lactonas sesquiterpénicas en *Xanthium spinosum* L. (Asteraceae). La especie, conocida como "abrojo", "abrojo chico", "abrojillo", "abrojito", "cepa caballo" y "cepa de caballo", entre otros varios nombres vulgares, es una originaria de América del Sur (zonas cálidas templadas) y está difundida en casi todo el mundo. En la Argentina llega hasta Neuquén y Río Negro. En la provincia de San Luis se distribuye ampliamente, pudiendo encontrársela en áreas rurales como invasora en plantaciones de trigo.

Es una planta anual, de hasta 1,5 m de altura, con tallos erectos, ramosos, hojosos, con largas espinas amarillas, trifidas, punzantes junto a la base. de las ho-

PALABRAS CLAVES: Esteroides, Flavonoides, Lactonas sesquiterpénicas, *Xanthium spinosum*.

KEY WORDS: Sterols, Flavonoids, Sesquiterpenic Lactones, *Xanthium spinosum*.

* Autor a quien dirigir la correspondencia

jas. Las hojas son lanceoladas, agudas en el ápice y atenuadas en la base o con uno o dos lóbulos laterales, cortamente pecioladas, pubescentes en el haz y albomentosadas en el envés. Las flores masculinas están dispuestas en capítulos globosos en espigas terminales, sésiles y las flores femeninas en capítulos axilares. Los frutos están cubiertos por espinas ganchudas y punzantes ¹.

En la medicina popular se usa la raíz como emoliente, digestiva, antimalárica, resolutive, depurativa y diurética en enfermedades hepáticas. Las hojas o la planta total es antiséptica y es usada también en cataplasma para los dolores de cabeza ¹. Según Amorín es una planta alergógena ².

En estudios anteriores sobre la especie en estudio, se informa sobre la presencia de lactonas sesquiterpénicas, identificadas como xantanólidos 3-6, así como de un flavonoide del que no se especifica la estructura ⁷. En el género *Xanthium* ha sido aislado el β -sistosterol ⁸.

Ensayos preliminares, realizados por las técnicas habituales de investigación fitoquímica ⁹, revelan la presencia de pigmentos flavonoides, taninos, saponinas, esteroides y alcaloides, resultados que en líneas generales están de acuerdo con los obtenidos por Rondina y Coussio ¹⁰.

MATERIALES y METODOS

Material vegetal

Fue colectado en la localidad El Potrero de los Funes (Pcia. de San Luis) en abril de 1996. La clasificación fue llevada a cabo por el Ing. Agr. Luis A. del Vitto, Director del Herbario de la Universidad Nacional de San Luis y un ejemplar del mismo está depositado bajo el número 8320. El secado fue realizado en estufa, con circulación de aire a 50 ± 1 °C, hasta peso constante y posteriormente reducido a polvo grueso en un molinillo a cuchillas.

Métodos analíticos

Las cromatografías en capa fina para los esteroides fueron realizadas sobre placas de gel de sílice (Merck 60-G) de 0,25 mm de espesor, usándose una mezcla de benceno-dioxano-ácido acético como fase móvil (140:20:20) y como revelador una mezcla constituida por ácido sulfúrico-ácido acético-agua (80:10:10). Para los flavonoides las cromatografías en capa fina se las practicó en placas de poliamida (Merck) de 0,25 mm de espesor y la fase móvil fue una mezcla de metanol-ácido acético-agua (80:5:5); las manchas se visualizaron mediante luz ultravioleta, previa exposición de la placa a los vapores de amoníaco ¹¹.

Las cromatografías de las lactonas se llevaron a cabo sobre placas de gel de sílice (Merck 60-G) de 0,25 mm de espesor y la fase móvil estuvo constituida por una mezcla formada por éter etílico-cloroformo (1:4) y el revelador una solución de ácido sulfúrico al 50 % ¹². Los espectros ultravioleta-visible se registraron en un equipo Responce GTM Gilford en solución metanólica y en cubeta de cuarzo. Los espectros de ¹HRMN se realizaron con un equipo Bruker AC200.

Detección de los esteroides

El material vegetal (1.500 g), acondicionado como fue descrito anteriormente, fue extraído con éter de petróleo (60-80 °C) en un "bustrón" ¹³ hasta agotamiento. El líquido etéreo se lo llevó a seco cromatografiando el residuo (350 g) obtenido en una columna de alúmina (grado II-III según Brockmann) armada so-

bre éter de petróleo, siguiendo la elución con mezclas de éter de petróleo-acetato de etilo en concentraciones crecientes de éste con el fin de aumentar la polaridad.

Todas aquellas fracciones que se mostraron homogéneas e idénticas entre sí, se mezclaron y llevaron a seco a presión reducida. El residuo obtenido se recrystalizó en alcohol absoluto, obteniéndose una masa de cristales con reacción de Liebermann-Buchard positiva.¹²

Detección de los flavonoides

La extracción de los flavonoides se realizó mediante la técnica que usa solventes de polaridad creciente ¹⁴. A tal efecto se suspendió el material vegetal (500 g), sucesivamente en éter de petróleo (60-80 °C), acetato de etilo, acetona, metanol, agua a temperatura ambiente y agua caliente, dejando en contacto cuarenta y ocho horas en cada caso, filtrando y evaporando al vacío cada uno de los líquidos extractivos.

Dado que los mayores residuos correspondieron al de la extracción con acetato de etilo (8,5 g, 1,5% respecto al material vegetal de partida) y al de la extracción con metanol (12,6 g, 2,52% respecto al material vegetal de partida), se continuó trabajando con los mismos, reservándose los restantes para futuras investigaciones.

A los efectos de lograr la separación y/o purificación de los flavonoides contenidos en ambos extractos se los pasó a través de una columna de Sephadex LH-20, usando metanol como líquido de elución. El estudio en cromatografía en capa fina indicó, en el extracto de acetato de etilo, la presencia de un flavonoide al estado de genina y en el extracto de metanol de cuatro flavonoides, como heterósidos, separados entre sí y con un elevado grado de pureza.

Detección de las lactonas sesquiterpénicas

A tal fin se recurrió a la técnica que aplicaran Abdei-Mogib *et al.* ⁶, para lo cual al material vegetal (650 g) se lo extrajo a temperatura ambiente con una mezcla de éter de petróleo-éter etílico-metanol (1:1:1), obteniéndose un extracto (22,8 g) que se cromatografió en una columna de gel de sílice armada sobre éter de petróleo. La elución se comenzó con éter de petróleo-éter etílico (9:1), continuándola con éter de petróleo-éter etílico (3:1) y finalizándola con éter etílico-metanol (9:1). El estudio cromatográfico de las fracciones eluidas con éter etílico-metanol (9:1) reveló la presencia de dos lactonas sesquiterpénicas separadas entre sí y cromatográficamente puras.

RESULTADOS Y DISCUSION

Esteroles

Estudiando el residuo de los esteroles, obtenido según se describe anteriormente, mediante cromatografía en capa fina frente a testigo auténtico se llegó a la conclusión que se trataba de β -sitosterol. Esta estructura se confirmó mediante espectros de ¹HRMN.

Flavonoides

La cromatografía en capa fina de la extracción con éter de petróleo reveló la presencia de esteroles, grasas y pigmentos diversos; en los extractos de acetona y de acetato de etilo se demostró la presencia de geninas de baja polaridad y en los extractos restantes se constató que hay flavonoides al estado de heterósidos.

A partir del análisis de los espectros ultravioleta-visible y sus corrimientos con diversos reactivos, se llegó a la conclusión que la genina extraída con acetato de etilo era quercetina, mientras que en la extracción con metanol se verificó la presencia de pendulina, iocéina, centaurina y 3-O-glicósido patuletina.¹¹ Las estructuras, en uno y otro caso, se confirmaron por ¹HRMN ¹¹.

Lactonas sesquiterpénicas

El estudio por cromatografía en capa fina dió por resultado la detección de manchas cromatográficamente homogéneas. A partir del análisis de los espectros de ¹HRMN se confirmó que se trataban de dos lactonas sesquiterpénicas: frullania lactona y douglasina ¹⁵. La primera aislada en el género *Frullania* ¹⁵ y la segunda en *Artemisia douglasiana* ¹⁵.

CONCLUSIONES

Se realizó un estudio fitoquímico de *Xanthium spinosum* (L.) Cronquist (Asteraceae), de nombre vulgar "abrojo", "abrojito", "abrojillo", "cepa caballo", "cepa de caballo", etc., de amplia aplicación en la medicina popular.

Se constató la presencia de β -sitosterol en la fracción soluble en éter de petróleo; mediante la extracción del vegetal con solventes de polaridad creciente se detectó quercetina en el extracto de acetato de etilo y cuatro flavonoides al estado de heterósidos en el extracto metanólico. A su vez se detectó la presencia de dos lactonas sesquiterpénicas, no encontrándose los xantanolidos aislados por otros autores ⁶.

La presencia de los flavonoides justificarían la acción emoliente y cicatrizante que la planta exhibe.

Agradecimientos. Al Ing. Agr. Luis A. del Vitto, Director del Herbario de la Universidad Nacional de San Luis, por la clasificación de las muestras vegetales.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Sorarú, S.B. & A.L.Bandoni, (1978) "*Plantas de la Medicina Popular Argentina*". Ed. Albatros S.R.L., págs. 44-5
2. Amorín, J.L. & E.N. Orfila (1972) *Rev. Agr. La Plata* **117**: 155-69
3. Omar, A.A., E.M. Elrashdy, A.M. Metwally, J. Ziesche & F. Bohlmann (1984) *Phytochemistry* **23**: 915-6
4. Bohlmann, F., J. Jakupovic & A. Schuster (1981) *Phytochemistry* **20**: 34-7
5. Winters, E., T.A. Geissman & D. Safir (1969) *J. Org. Chem.* **34**: 30-1
6. Abdei-Mogib, M., A.M. Dawidar, M.A. Metwally & M. Abou-Elzahab (1991) *Phytochemistry* **30**: 3461-2
7. Paschenko, M.M. & G.P. Pivnenko (1966) *Farm. Zh.* **21**: 47, [C.A. 66, 49239].
8. Domínguez, X.A., F.M. Pérez & L. Leyter (1971) *Phytochemistry* **10**: 10-2
9. *Investigación Química de Vegetales* (1964) Folleto del Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires Argentina.
10. Rondina, R.V.D & J.D. Coussio (1981) "*Ensayo Fitoquímico Orientativo de Plantas con Actividad Farmacológica*", Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos, Argentina
11. Mabry, T.M., K.R. Markham & M.B. Thomas (1970) "*The Systematic Identification of Flavonoids*", Ed. Springer-Verlag, Heidelberg-Berlin
12. Domínguez, X.A. (1978) "*Métodos de Investigación Fitoquímica*", Ed. Limusa, págs. 98 y 141
13. Bustamante, O.M., M. del C. Vaccaro & R.V.D. Rondina (1986) *Acta Farm. Bonaerense* **5**: 11-4
14. Bruneton, J. (1986) "*Elementos de Fitoquímica y Farmacognosia*", Ed. Acribia S.A. Zaragoza, pág. 163
15. Hirotsuke, Y., T. M. Mabry & B. Timmermann (1973) "*Sesquiterpenes Lactones. Chemistry, NMR and Plants Distribution*", University of Tokio, Tokio