

DERIVADOS DE QUERCETINA EN Securinega tinctoria, L.

B.C. Lapica; A.M. Díaz; L. Villaescusa; F. Zaragoza; T. Martín.

Lab. Farmacognosia. Univ. de Alcalá de Henares.

INTRODUCCION

Securinega tinctoria, L., también denominada "Tamujo", pertenece a la familia de las Euforbiáceas. Anteriores estudios mostraron una estrecha relación, en sus aspectos fitoquímicos y farmacológicos con S. virosa y S. suffruticosa, que tienen interesantes propiedades farmacológicas y conocidas aplicaciones terapéuticas, que están descritas en la Farmacopea del antiguo estado de la URSS. (CARRERAS, 1986).

En nuestro laboratorio venimos realizando una serie de trabajos encaminados a completar el estudio fitoquímico de Securinega tinctoria, atendiendo principalmente, a su contenido en Flavonoides por su gran interés desde el punto de vista farmacológico.

EXTRACCION, PURIFICACION Y AISLAMIENTO

Para el estudio de los componentes de S. tinctoria se parte de las hojas secas y pulverizadas, que se someten a una doble extracción con Eter Etílico y n-Butanol. Este último extracto, donde se solubilizan los glicósidos flavónicos, se purifica por CC de poliamida, empleando para la elución un gradiente de MeOH, desde MeOH 50% hasta MeOH puro. Las diferentes fracciones obtenidas se someten a un control cromatográfico, seleccionándose, por su contenido en heterósidos, tres fracciones: MeOH 50%, MeOH 60% y MeOH 70%.

El aislamiento de los heterósidos flavónicos de interés, se lleva a cabo por TLC bidimensional preparativa de celulosa, empleando diversos eluyentes. En la fracción de MeOH al 50% se aísla el heterósido A empleando como eluyentes Forestal [HCl/AcOH/Agua (3:30.10) (S-3)] y AcOH al 15% (S-2). De la fracción de MeOH al 60% se aíslan los heterósidos B y C empleándose como eluyentes TBA: [t-BuOH/AcOH/Agua 3:1:1 v/v (S-1)] y AcOH al 15%. De la fracción de MeOH al 70% se aísla el heterósido D empleándose como eluyentes Acetato de etilo/Ac. fórmico/Ac. Acético/Agua 100:11:11:27 v/v (S-4) y HCl 0,1N (S-5).

ANALISIS E IDENTIFICACION

El análisis y la identificación de los heterósidos aislados se lleva a cabo por técnicas cromatográficas, espectrofotométricas, por su hidrólisis ácida con HCl 2N a 100 °C, 2h. comparando con datos bibliográficos y con patrones de referencia tratados de la misma forma.

El estudio del grado de glicosilación se realiza, mediante TLC monodimensional de poliamida, utilizando Agua/Etanol/Acetiactona (40:20:10 v/v). Los resultados confirman que los heterósidos A y B son diglicósidos mientras que los C y D son monoglicósidos. La identidad del heterósido B también se confirmó por $^1\text{H-NMR}$ (Tabla 1) y por $^{13}\text{C-NMR}$ (Tabla 2).

RESULTADOS

Heterosido A: S-1 (Rfx100) = 52; S-2 (RfxX100) = 48; S-3 (Rfx100) = 79. UV_{max} (MeOH): 360, sh 300, sh 268, 258; (+NaOMe): 420, 325, 274; (+AlCl₃): 432, sh 304, 272; (+AlCl₃-HCl): 401, sh 364, sh 300, 270; (+NaOAc): 390, 320, 271; (+NaOAc-H₃BO₃): 381, sh 300, 264.

Heterosido B: S-1 (Rfx100) = 44; S-2 (Rfx100) = 55. UV_{max} (MeOH): 359, sh 299, sh 266, 260; (+NaOMe): 413, 319, 272; (+AlCl₃): 432, sh 302, 272; (+AlCl₃-HCl): 401, sh 363, sh 300, 270; (+NaOAc): 387, 322, 272; (+NaOAc-H₃BO₃): 380, sh 299, 262. $^1\text{H-NMR}$ (tabla 1). $^{13}\text{C-NMR}$ (tabla 2).

Heterosido C: S-1 (Rfx100) = 48; S-2 (Rfx100) = 37. UV_{max} (MeOH): 362, sh 299, sh 269, 257; (+NaOMe): 412, 323, 272; (+AlCl₃): 435, sh 334, sh 305, 275; (+AlCl₃-HCl): 401, sh 362, sh 300, 269; (+NaOAc): 392, 320, 272; (+NaOAc-H₃BO₃): 381, 300, 262.

Heterosido D: S-4 (Rfx100) = 44; S-5 (Rfx100) = 55. UV_{max} (MeOH): 362, sh 299, sh 269, 257; (+NaOMe): 412, 323, 272; (+AlCl₃): 435, sh 334, sh 305, 275; (+AlCl₃-HCl): 401, sh 362, sh 300, 269; (+NaOAc): 392, 322, 272; (+NaOAc-H₃BO₃): 381, sh 299, 262.

Tabla 1 - $^1\text{H-N.M.R.}$ del glicósido B (CD₃OD, 30°C, 300 MHz).

	δ (p.p.m.)	J (Hz)	N° Proton
Aglicón	6.09		H-6 (H-8)
	6.28	$J_{6,8} = 2.0$	H-8 (H-6)
	6.76	$J_{5,6'} = 8.3$	H-5'
	7.50	$J_{2,6'} = 2.2$	H-6'
	7.55		H-2'
β -D Glucosa	4.98	$J_{1,2} = 7.5$	H-1
	3.36	$J_{2,3} = 9.2$	H-2
	3.30	$J_{3,4} > 9$	H-3
	ca 3.14	$J_{4,5}$	H-4
	ca 3.2	$J_{5,6\alpha} = 5.9$	H-5
	3.27	$J_{5,6\beta} = 1.5$	H-6 α
	3.68	$J_{6,6\beta} = 10.4$	H-6 β
α -L Ramnosa	4.40	$J_{1,2} = 1.7$	H-1
	3.51	$J_{2,3} = 3.4$	H-2
	3.42	$J_{3,4} = 9.4$	H-3
	ca 3.18	$J_{4,5} = 9.4$	H-4
	3.33	$J_{5,CH_2} = 6.2$	H-5
	1.00		CH ₂

Tabla 2 - ^{13}C -N.M.R. del glicósido B. (CD_3OD , 30°C , 300 MHz)

	δ (p.p.m.)	Nº Proton
Aglicón	158.5	C-2
	135.6	C-3
	179.4	C-4
	163.0	C-5
	100.0	C-6
	166.1	C-7
	94.9	C-8
	159.3	C-9
	105.6	C-10
	123.5	C-1
	116.0	C-2'
	145.8	C-3'
	149.8	C-4'
	117.7	C-5'
122.1	C-6'	
β -D Glucosa	102.4	C-1''
	75.7	C-2''
	78.2	C-3''
	71.4	C-4''
	77.2	C-5''
	69.7	C-6''
α -L Ramnosa	104.7	C-1'''
	72.2, 72.1	C-2''', 3'''
	73.9	C-4'''
	68.5	C-5'''
	17.9	C-6'''

CONCLUSIONES

Los resultados de este análisis muestran la presencia, en el extracto Butanólico de *S. tinctoria*, de cuatro glicósidos flavónicos: 3-O-Diglicósido de Quercetina (heterósido A), 3-O-Ramnoglucósido de Quercetina (Rutina) (heterósido B), 3-O-Glucósido de Quercetina (Isoquercitrina) (heterósido C), y 3-O-Galactósido de Quercetina (Hiperósido) (heterósido D). La hidrólisis ácida total confirma estas conclusiones.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Carreras, L. M., Fano, B. 1986. El Tamujo Nueva Planta Medicinal para la Flora Ibérica. An. Real. 52 (2). Pag. 319-330.
- 2.- Mabry, T., Markham K.R., Thomas M.B. 1970. "The Systematic Identification of the Flavonoids". Springer-Verlag. New York.