

ESTUDIO QUÍMICO DE ALGUNOS METABOLITOS SECUNDARIOS AISLADOS DE LA PARTE AÉREA DE *Canna edulis* Ker Gawl. (CANNACEAE)

CHEMICAL STUDY OF SOME SECONDARY METABOLITES ISOLATED FROM AERIAL PARTS OF *Canna edulis* Ker Gawl. (CANNACEAE)

Juan David Guzmán-Vasquez^{1,2}, Luis Enrique Cuca-Suarez^{1,3}

Resumen

A partir del extracto etanólico de la parte aérea de *Canna edulis* Ker Gawl., se aislaron tres compuestos: β -sitosterol, β -sitosteril-3-O- β -D-glucopiranososa y 5,7,8,3',4'-pentahidroxi flavona-3'-O-4''- β -L-glucopiranososa-1''-O-2'''- β -D-glucopiranososa por medio de técnicas cromatográficas. La caracterización estructural de los compuestos se realizó por medio de la espectroscopía infrarroja y de resonancia magnética nuclear en una y dos dimensiones.

Palabras clave: *Canna edulis*, Cannaceae, fitosteroles, glicósido esteroideal, glicósido de flavona.

Abstract

From ethanolic extract of aerial parts of *Canna edulis* Ker Gawl., were isolated three compounds: β -sitosterol, β -sitosteryl-3-O- β -D-glucopyranose and 5,7,8,3',4'-pentahydroxyflavone-3'-O-4''- β -L-glucopyranose-1''-O-2'''- β -D-glucopyranose by means of chromatographic techniques. Structural characterization of isolated metabolites was achieved by IR and NMR spectroscopy in one and two dimensions.

Key words: *Canna edulis*, Cannaceae, phytosterols, steroidal glycoside, flavone glycoside.

INTRODUCCIÓN

La planta *Canna edulis* es conocida como caña de Indias, sagú o achira. El género *Canna* es el único representante de la familia Cannaceae y comprende 10-12 especies distribuidas en los trópicos y subtropicos de América. En algunas regiones de Colombia (Huila, Tolima y Nariño) el rizoma de esta planta se utiliza para fabricar bizcochos que se venden en las cadenas distribuidoras de alimentos bajo el nombre de "achira". La parte no comestible de la

planta comprende el tallo y las hojas que denominamos la parte aérea de la planta y que se utiliza únicamente como forraje para animales de granja.

Los indígenas Cuna preparan con cuatro pedazos de tallo, una infusión que sirve para recuperar la buena salud y el ánimo perdido (Bernal, 1990).

En este trabajo se estudió el extracto etanólico de la parte aérea de *C. edulis*, aislando dos glicósidos, uno esteroideal y otro derivado de flavonoide.

¹ Laboratorio de Productos Naturales Vegetales, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia.

Correos electrónicos: ² <jdguzmanv@unal.edu.co>; ³ <lecucas@unal.edu.co>.

También se obtuvo una mezcla de β -sitosterol y stigmasterol.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C fueron tomados en el equipo Bruker Avance 400 (^1H a 400 MHz y ^{13}C a 100 MHz). El desplazamiento químico se da en valores δ (ppm) relativos a tetrametilsilano (TMS) como estándar interno. Los espectros infrarrojo fueron tomados en el equipo Perkin Elmer FTIR Panagon 500 serie 1000 en pastilla de KBr. Para determinar el punto de fusión se utilizó el fusiómetro Mel-temp II de marca Laboratory Devices Inc. En la cromatografía en placa delgada se utilizó sílica gel 60 GF₂₅₄ (0,3 mm de espesor) marca Merck. Para la cromatografía en columna se utilizó sílica gel 60 (0,063-0,200 mm) marca Merck.

Material vegetal. La parte aérea (tallos y hojas) de *C. edulis* Ker Gawl., se recolectó en el Campus de la Universidad Nacional de Colombia (sede Bogotá), Colombia. Un espécimen se encuentra depositado en el Herbario Nacional Colombiano con el número COL 365869.

Extracción y aislamiento. El material vegetal seco y molido (889 g) se extrajo por percolación con etanol al 96% (4 x 3 l, diario) a temperatura ambiente. La solución resultante se evaporó al vacío para dar un extracto verde oscuro (106,7 g) que fue repartido con éter de petróleo (4 x 200 ml) y agua (200 ml). Luego se separaron las fases y a la fase acuosa se le realizaron extracciones sucesivas con acetato de etilo (2 x 250 ml) y con n-butanol (2 x 250 ml).

A una porción (2 g) del extracto resultante de éter de petróleo (40,438 g) se le realizó una cromatografía en columna usando sílica gel y cloroformo-metanol 9:1 como fase móvil, dando 5 fracciones (A-E). De la a fracción D (7,5 mg) se obtuvo el compuesto puro (**1**).

El extracto en n-butanol (2,91 g) se sometió a una cromatografía en columna usando Sephadex LH-20 como fase estacionaria y metanol como fase móvil. Se colectaron seis fracciones (A-F). La fracción F (474 mg) se sometió a una cromatografía en columna usando sílica gel y cloroformo-metanol-agua (fase mas densa) 9:3:1. Se recogieron 11 fracciones (F1-F11). De la fracción F9 (1,6 mg) se obtuvo el compuesto puro (**2**).

RESULTADOS

La separación y purificación de un extracto etanólico de *Canna edulis* Ker Gawl. resultó en el aislamiento de dos glicósidos. El primero 3-O- β -sitosteril- β -D-glucopiranososa (**1**) (figura 1) es un glucósido derivado del β -sitosterol y se aisló de la fase de éter de petróleo. El compuesto es un polvo amorfo, de punto de fusión 289 °C y desprovisto de color que muestra bandas de absorción infrarroja en 3.422 y 1.654 cm^{-1} .

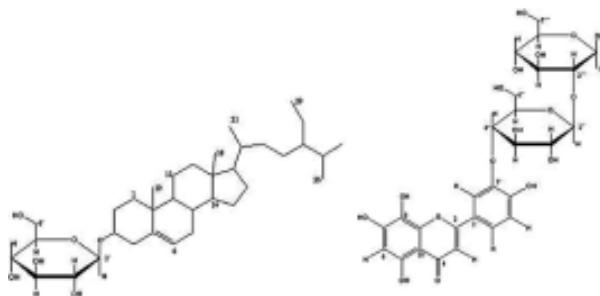


Figura 1. Estructura de los compuestos aislados

El segundo 5,7,8,3',4'-pentahidroxi flavona-3'-O-4''- β -D-glucopiranososa-1''-O-2'''- β -D-glucopiranososa (**2**) (figura 1) es un glicósido derivado de una flavona (luteolina) hallado en la fase de n-butanol. Es un sólido amorfo de color amarillo.

Los datos de RMN obtenidos para los dos compuestos se presentan en la tabla 1 y su elucidación estructural se describen en la continuación.

Tabla 1. Datos de RMN ^1H y ^{13}C para los compuestos **(1)** y **(2)**. (DMSO- d_6 , J en Hz entre paréntesis)

COMPUESTO (1)			COMPUESTO (2)		
Atomo	^1H	^{13}C	Atomo	^1H	^{13}C
1	0.97 m	37.3	2	-	-
2	1.78 m	29.7	3	6.42 s	94.5
3	3.42 so	79.6	4	-	180.3
4	2.08 t (11.7)	38.8	5	12.4 s (OH)	-
5	-	140.9	6	6.19 s	99.2
6	5.31 d (4.52)	121.7	7	-	-
7	1.89 m	31.9	8	-	-
8	1.66 m	50.1	9	-	-
9	1.46 m	31.9	10	-	103.9
10	-	36.7	1'	-	121.5
11	1.45 m	21.1	2'	7.55 d (1.9)	116.3
12	1.90 t (14.4)	39.7	3'	-	144.7
13	-	40.9	4'	-	148.7
14	1.03 m	56.7	5'	6.85 d (8.5)	115.4
15	1.54 m	24.3	6'	7.5 dd (1.9;8.5)	122.6
16	1.62 m	28.2	Glc-1''	5.14 d (7.9)	106.0
17	1.13 m	55.9	2''	3.61 so	75.3
18	0.64 s	12.1	3''	3.50 so	77.8
19	0.96 s	19.1	4''	3.14 so	70.6
20	1.81 m	36.0	5''	3.39 so	77.4
21	0.89 d (6.39)	19.4	6''a	3.40 so	61.4
22	1.44 m	33.8	6''b	3.35 so	
23	1.14 m	25.9	Glc-1'''	5.25 d (7.5)	101.3
24	0.90 m	45.6	2'''	3.27 d (7.5)	75.7
25	1.62 m	29.2	3'''	3.43 so	76.4
26	0.79 m	19.6	4'''	3.32 so	70.8
27	1.50 m	20.2	5'''	3.53 so	76.2
28	1.52 m	23.1	6'''a	3.73 so	60.7
29	0.83 m	12.2	6'''b	3.65 so	
Glc-1'	4.22 d (7.8)	101.2			
2'	2.90	73.9			
3'	3.13	77.2			
4'	3.03	70.6			
5'	3.06	77.4			
6'a	3.65 dd (10.3, 5.6)	61.5			
6'b	3.48 dd (11.1, 4.2)				

so: solapamiento con otras señales que impiden conocer la multiplicidad

Las bandas de absorción infrarroja del compuesto **(1)** corresponden a estiramiento O-H de alcohol y a estiramiento C=C de alqueno. El espectro de RMN ^1H y el experimento bidimensional COSY muestra la existencia de un monosacárido debido a la presencia un protón anomérico [1H, 4,22 ppm, d, J = 7,8 Hz] que demuestra la existencia de un protón $\hat{\alpha}$ en el carbono 1' (Monache et al., 1992). Otras señales típicas del azúcar [1H, 2,90 ppm, ddd, J = 7,8 Hz J = 4,7 Hz y J = 8,5 Hz; 1H, 3,13 ppm, ddd, J = 8,5 Hz J = 4,3 Hz y J = 8,8 Hz; 1H, 3,03 ppm, dd, J = 8,8 Hz y J = 4,7 Hz; 1H, 3,06 ppm, m; 1H, 3,65 ppm, dd, J = 10,3 Hz y J = 5,6 Hz; 1h, 3,48 ppm, dd, J = 11,1 hz y 4,2 hz] demuestran la existencia de $\hat{\alpha}$ -glucosa debido a los acoplamientos axial-axial ($^3J_{\text{HH}} = 7-9$ Hz) (Krebs, 1992).

Dado que el espectro fue tomado en DMSO- d_6 , un disolvente que no intercambia protones por deuterios, todas las señales de protones hidroxílicos del azúcar aparecen en el espectro y además se ve claramente la correlación en el espectro COSY de estos núcleos con los metinos que soportan la estructura hidratada de carbono. Por otra parte la aglicona muestra una señal de un protón sobre un C sp^2 [1H, 5,28 ppm, J = 4,5 hz] correspondiente a una olefina. En la región de los hidrógenos alifáticos se ven unas señales características de un esteroide como son dos singletes (3H, 0,61 ppm, s; 3H, 0,91 ppm, s) que encuadran las señales de metilos que poseen una multiplicidad mayor de uno (Rubinstein et al., 1976). El espectro de RMN ^{13}C muestra dos picos para carbonos con hibridación sp^2 (140,4 y 121,1 ppm) que confirman la existencia de una olefina. El experimento HMQC confirma la conectividad a un enlace entre H y C pudiendo determinar con exactitud los carbonos del azúcar: 100,7, 76,9, 76,7, 73,4, 70,1 y 61,0 ppm, que concuerdan exactamente con los datos reportados en la literatura para $\hat{\alpha}$ -glucosa (Zhang et al., 2005). Los desplazamientos químicos de la RMN de ^{13}C fueron comparados con los reportados en la literatura confirmándose la existencia del glucósido de $\hat{\alpha}$ -sitosterol (Connolly et al., 2004).

El compuesto **(2)** posee el esqueleto típico de un flavonoide. El espectro de RMN ^1H muestra un

singlete en 6,19 ppm correspondiente a un protón del anillo A. Al comparar esta señal con las posibles configuraciones del anillo A que dan un singlete, se evidencia la correspondencia de esta señal con H-6 de las flavonas que poseen hidroxilación en 8 (Markham *et al.*, 1994). Hacia 6,42 ppm aparece otro singlete que representa el protón H-3. Las señales del anillo C son tres: 7,50 ppm (dd, $J = 1,9$ Hz $J = 8,5$ Hz, 1H) 7,55 ppm (d, $J = 1,8$, Hz 1H) y (6,85 ppm, d, $J = 8,5$ Hz, 1H), que representan un sistema de un anillo bencénico trisustituído en el que un protón acopla con dos protones, uno en *orto* y otro en *meta*. Otra característica de estos sistemas es la presencia de una señal ancha muy desprotegida (1H, 12,4 ppm, s) que corresponde al protón hidroxílico de C-5 que forma un puente de hidrógeno intramolecular con el oxígeno carbonílico de C-4. Los desplazamientos químicos de RMN ^1H y ^{13}C correspondientes a la aglicona se compararon con los valores reportados en la literatura confirmando la existencia de 8-hidroxluteolina (hypolaetina) como el núcleo de flavonoide presente en la estructura (Nakanishi *et al.*, 2004).

La presencia de una α -glicona se evidencia por la presencia de una señal correspondiente al protón anomérico en 5,25 ppm (d, $J = 7,5$ Hz). También es posible observar la presencia de un segundo protón anomérico en 5,14 ppm (d, $J = 7,9$ Hz) que demuestra la existencia de un segundo residuo de monosacárido en configuración. Las correlaciones

del espectro HMQC para los residuos de monosacárido dan los desplazamientos químicos de los carbonos que componen la estructura de los hidratos de carbono: 101,6, 75,7, 76,4, 70,8, 76,2 y 60,7 ppm y 106,0, 75,7, 77,8, 70,6, 77,4 y 61,4 ppm. Realizando una comparación con los datos de desplazamiento reportados en la literatura se concluye la presencia de dos unidades de α -D-glucosa (Agrawal, 1992). El espectro de HMBC muestra una correlación entre el protón de C-4'' y un carbono en 144,7 ppm que corresponde a C-3' lo que introduce un enlace O-glicosídico entre C-3' y C-4''. El espectro bidimensional COSY muestra un acoplamiento entre el protón de C-1'' (5,14 ppm) y el protón de C-2''' (3,26 ppm), lo que genera un nuevo enlace glicosídico de los dos residuos de monosacárido. Los desplazamientos químicos de ^{13}C fueron obtenidos de los espectros bidimensionales HMQC y HMBC, ya que por la poca cantidad del compuesto (**2**) no fue posible obtener el espectro de RMN de ^{13}C .

AGRADECIMIENTOS

Expreso mi reconocimiento a Julio Roberto Pinzón Joya por su permanente disponibilidad en la toma de espectros de RMN y a los demás compañeros del grupo de investigación de Productos Naturales Vegetales por compartir conmigo esta experiencia científica.

REFERENCIAS

- Agrawal PK.** 1992. NMR spectroscopy in the structural elucidation of oligosaccharides and glycosides. *Phytochemistry*, 31:3307-3330.
- Bernal HY, Correa J.** 1990. *Especies vegetales promisorias de los países del Convenio Andrés Bello*, tomo IV. SECAB. Bogotá, Colombia.
- Connolly JD, Tene M, Tane P, Sondengam BL.** 2004. Lignans from the roots of *Echinops giganteus*. *Phytochemistry*, 65:2101-2105.
- Harborne JB.** 1994. *The flavonoids; Advances in research since 1986*. Chapman and Hall, London.
- Krebs HC, Habermehl GG.** 1992. Two-dimensional NMR spectroscopy of glycosides. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 30:S56-S59.
- Monache FD, Leitao A, Kaplan MA, Akihisa T, Tanaka T.** 1992. Sterols and sterol glucosides from two *Aegiphila* species. *Phytochemistry*, 31:2813-2817.
- Nakanishi T, Iida N, Inatomi Y, Murata H, Inada A, Murata J, Lang FA, Iinuma M, Tanaka T.** 2004. Neolignan and flavonoid glycosides in *Juniperus communis* var. *depressa*. *Phytochemistry*, 65:207-213.
- Rubinstein I, Goad LJ, Clague AD, Mulheirn LJ.** 1976. The 220 MHz NMR spectra of phytosterols. *Phytochemistry*, 15:195-200.
- Zhang YJ, Wang K, Yang C.** 2005. Antioxidant phenolic constituents from *Fagopyrum dibotrys*. *Journal of Ethnopharmacology*, 99:259-264.