

ALGUNOS CONSTITUYENTES DE UNCARIA GUIANENSIS

Carmen M. Alvarez, Oscar Sánchez., Rainer Stilke, Olga Lock de Ugaz*

Pontificia Universidad Católica del Perú

RESUMEN

De las hojas de *Uncaria guianensis* se ha aislado el alcaloide oxindólico pentacíclico mitrafilina. Además, 7 compuestos fenólicos han sido detectados en la corteza de esta planta, dos de ellos fueron separados como glicósidos y aislados como agliconas, para las cuales hemos propuesto las estructuras de kaemferol y dihidrokaemferol.

ABSTRACT

Mitraphylline, a pentacyclic oxindole alkaloid, has been isolated from the leaves of *Uncaria guianensis*. Furthermore, seven phenolic compounds have been detected as being present in the bark of this plant; two of them were separated as glycosides and isolated as aglycones; we propose the structures of kaempherol and dihydrokaempherol for them.

INTRODUCCION

El primer estudio de la *Uncaria guianensis* ha sido reportado en el año 1974, con el aislamiento del alcaloide angustina de las hojas, tallos y flores de una especie recolectada en Mato Grosso, Brasil [1].

* PUCP, Departamento de Ciencias, Sección Química.

Posteriores estudios de la raíz de otra muestra, recolectada en la Amazonía peruana en el año 1976, reportan el aislamiento de los alcaloides pteropodina, isopteropodina, especiofilina, uncarina F e isomitrafalina, y de una fracción polifenólica constituida por el flavano (-)- epicatequina, cuatro proantocianidinas diméricas conocidas como B₂, B₁, B₄ y A₁, trímeros y polímeros que constituyen los taninos catequínicos [2].

Esta comunicación describe la identificación del alcaloide mitrafalina de las hojas de *Uncaria guianensis* y la tentativa identificación de dos flavonoides de las cortezas del tallo. La *Uncaria guianensis*, conocida comúnmente como "uña de gato" y "garabato colorado", es utilizada en medicina folklórica [3].

EXPERIMENTAL

El material vegetal fue recolectado en el mes de Mayo de 1982 en el Dpto. de San Martín, Prov. Mariscal Cáccres, Distrito Tocache Nuevo, a 450 m.s.n.m. (Voucher 13619, J. Schunke).

Los espectros UV fueron corridos en un equipo Perkin Elmer 552, el ¹H-RMN en un Bruker WP-80 FT (en CDCl₃ y TMS); el EM en el Instituto de Química Orgánica de la Universidad de Karlsruhe, RFA.

Los alcaloides fueron detectados usando reactivos de Dragendorff, Wagner y Mayer, sobre CCD en Si gel GF₂₅₄, Si gel G / Si gel HF₂₅₄ y Alúmina básica tipo T.

Los flavonoides fueron detectados usando vapores de amoníaco (A) y cloruro férrico etanólico al 1% (B), y los sistemas de elución en CCD usando Si gel GF₂₅₄ fueron: (I) BAW (4:1:5) y (II) tolueno: acetato de etilo (1:1).

Extracción y separación de alcaloides:

Las pruebas preliminares usando el método de Webb [4] en hojas, cortezas y raíces mostraron en las hojas el contenido más alto de alcaloides.

Las hojas secas y molidas (3 kg) se desengrasaron usando C₆H₆ (2L, 48 h); el marco fue humedecido con NH₃ aq. al 10% (72 h) y macerado con EtOAc (15L, 72 h). Este extracto fue concentrado, extraído con H₂SO₄ al 2% y hecho alcalino con NH₃ aq. (pH 11). El precipitado formado fue extraído con CHCl₃ varias veces, los extractos clorofórmicos reunidos y concentrados obteniéndose un sólido amarillo verdoso el cual por sucesivos lavados con metanol y posterior recristalización con MeOH-CHCl₃ produjo 60 mg de 100

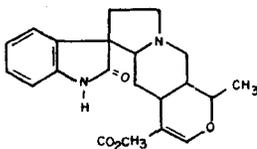
mitrafilina 1, agujas incoloras de p.f. 262 - 3°C, de fórmula molecular $C_{21}H_{24}O_4N_2$ (por EM, M^+ 368) y con las siguientes características:

UV λ $CHCl_3$, nm δ max 229, 243, 270h, 290

1H - RMN ($CDCl_3$) δ ppm 8.30 (1H,s, -N-H); 7.40 (1H,s, -C=C-H);
7.20-6.80 (4H,m, protones aromáticos);
4.30 (1H,m, ^{19}C -H); 3.59 (3H,s, -COOCH₃);
3.40 - 1.40 (11H,m); 1.1 (3H,d,J = 6Hz
 ^{19}CH - $^{18}CH_3$)

EM m/z (%) 368 M^+ (90.5); 353 M-15(2.2); 351 M-OH (7.2); 337 M-OCH₃ (8.7); 223 (100); 208 (23.2); 144 (13.2); 130 (24.6); 69(84.7)

CCD hRf —Si gel GF₂₅₄ : EtOAc-iPrOH-NH₄ OAc(16:3:1) 22; $CHCl_3$ - CH_3CN (1:9) 38; MeOH- CH_3CN (1:9) 25; Et₂NH-Et₂O(3:1) 20; EtOAc-Et₂O(9:1) 63*
— Si gel G / Si gel HF₂₅₄(2:1): CH_3CN -Et₂O-MeOH(1:1:1) 75; MeOH- CH_3CN (1:9) 54
— Alúmina básica tipo T: EtOAc-Et₂O(9:1) 48



Extracción y separación de flavonoides:

Las cortezas secas y molidas (400g) fueron maceradas con agua (1.5L, 100 h). El extracto acuoso fue concentrado a sequedad y extraído en un Soxhlet con EtOH (0.3L, 8 h), obteniéndose un extracto etanólico que fue concentrado a sequedad (4 g) y que muestra 7 manchas al ser eluidas en (I) y reveladas con (B). El extracto etanólico (1.35 g) fue procesado en una columna

* Este mismo valor de hRf se obtuvo para la muestra estándar mitrafilina; con otros alcaloides oxindólicos como isopteropodina, pteropodina, especiofilina, los valores obtenidos fueron: 0.85, 0.77, 0.52 respectivamente.

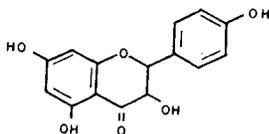
cromatográfica sobre Si gel 60 G 30-70 mesh ASTM (90 g) y cluído con mezclas de CHCl_3 -MeOH de polaridad creciente, separándose una fracción de 2 componentes, detectados por CCD en Si gel GF₂₅₄ en (I) y revelados con (A), de Rf 0.71, naranja y 0.73, amarillo. Esta fracción (250 mg) fue hidrolizada con HCl al 1% (550 mL, reflujo por 2.5 h) y la mezcla de agliconas extraída con Et_2O (x 3, 50 mL) y EtOAc (x 3, 50 mL) sucesivamente, observándose en ambos los mismos dos compuestos por CCD en (II) y con los siguientes valores de Rf: 0.36, amarillo naranja, oscuro (366 nm), con (A) naranja, oscuro (366 nm), para el compuesto 2; 0.60, amarillo intenso, amarillo fluorescente (366 nm), incrementando la intensidad de color y fluorescencia con (A), para el compuesto 3. 2 y 3 fueron separados por CCD preparativa en (II), obteniéndose en cada caso 2 mg.

Los valores de absorción en el UV para 2 y 3, en metanol y utilizando reactivos de desplazamiento así como su análisis respectivo se indican a continuación:

Compuesto 2

| | |
|--------------------------------|-----------------------|
| MeOH (nm) | 255h, 289, 332h |
| NaOMe | 246h, 299h, 329, 404h |
| NaOAc | 253h, 286, 334, 409h |
| NaOAc/ H_3BO_3 | 274h, 296, 332h |
| AlCl_3 | 278, 316, 413h |
| AlCl_3/HCl | 270, 313, 411h |

Los valores de absorción (nm) BII 289 y BI 332h corresponden a la estructura de un dihidroflavonol; con los valores de desplazamiento de 41 nm en NaOMe, indicativo de un 5,7-dihydroxidihidroflavonol; de 46 nm en NaOAc, indicativo de un 7-OH; de 28 nm en AlCl_3 y la ausencia de efecto hipsocrómico de este último por la adición de HCl, indicativo de la ausencia de o- dihidroxi; corroborado por el no desplazamiento en NaOAc/ H_3BO_3 y por comparación con la literatura (5), se ha propuesto para el compuesto 2 como el correspondiente al dihidrokaemferol.

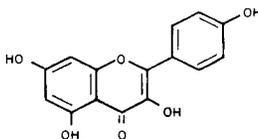


2

| | |
|--------------------------------------|---------------------------------|
| Compuesto 3 | |
| MeOH (nm) | 222h, 268, 296h, 317h, 368 |
| NaOMe | 279, 325, 417desc. |
| NaOAc | 277, 323, 394 |
| NaOAc/H ₃ BO ₃ | 268, 304, 373 |
| AlCl ₃ | 222h, 258h, 270, 303h, 349, 428 |
| AlCl ₃ /HCl | 222h, 258h, 270, 303h, 349, 423 |

Los valores de absorción (nm) BII 268 y BI 368 corresponden a la estructura de un flavonol con 3-OH libre. Los valores de desplazamiento de 49 nm en NaOMe y decrecimiento de la intensidad son indicativos de la presencia de sistemas 3,4' -dihidroxi- ó 5,6,7 ó 5,7,8 ó 3', 4' 5' -trihidroxiflavonoles; el desplazamiento producido en NaOAc de 8 nm indica la presencia de un 7-OH y de un 4'-OH por la ausencia de un hombro a la derecha de BI, además la no descomposición de la señal indica la no presencia de grupos 5,6,7 ó 5,7,8 ó 3,3', 4' -trihidroxi-; el desplazamiento de 60 nm y 35 nm en AlCl₃ indicaría la ausencia de o-dihidroxi- al no haber variación al adicionar HCl, confirmado asimismo por la ausencia de desplazamiento en NaOAc/H₃BO₃(6).

Este análisis permitió proponer para el compuesto 3 la estructura de kaemferol.



3

AGRADECIMIENTOS

Al Sr. J. Schunke por la recolección de la muestra. Al Prof. Dr. H. Musso⁺ del Instituto de Química Orgánica de la Universidad de Karlsruhe, RFA, por el espectro EM; al Prof. Dr. Franco Delle Monache por las muestras de alcaloides oxindólicos y a la Fundación Volkswagen (Stiftung Volkswagen werk) por la subvención a esta investigación.

REFERENCIAS

1. Phillipson, J.D., Hemingway, S.R. (1974) *Phytochem.* **13**, 973.
2. Montenegro de Matta, S., Delle Monache, F., Ferrari, F., Marini-Bettolo, G.B. (1976) *Il Farmaco*, N° 7.
3. J. Schunke, comunicación personal.
4. Domínguez, X.A. (1973) **Métodos de investigación fitoquímica**, Ed. Limusa Wiley, México.
5. Mabry, T.J., Markham, K.R., Thomas, M.B. (1970) **The Systematic Identification of Flavonoids**, Springer Verlag, N.Y.
6. Markham, K.R. (1982) **Techniques of Flavonoid Identification**, Academic Press, N.Y.