

# Estudio químico de la especie colombiana pentacalia abietina como nueva fuente natural de compuestos tipo kaurano y quinol

*\*Iván Fernando Santana Alba*

*\*\*Diana Angélica Varela Martínez*

Fecha de recepción: 17 de abril de 2013  
Fecha de aprobación: 2 de mayo de 2013  
Pag. 81 a 99

\* *Magister* en Ciencias. Pontificia Universidad Javeriana. Línea de investigación: Química de los productos naturales.

\*\* Especialista en Análisis Químico Instrumental, *Magister* en Ciencias, Pontificia Universidad Javeriana. Línea de investigación: Química de los productos naturales.

## Resumen

Investigaciones recientes indican que en distintas especies del género *Pentacalia* se han aislado e identificado sustancias esteroidales como el sitosterol y el  $\beta$ -sitosterol, cumarinas como la escopoletina y la geranilescopoletina, kauranos y kauranoides, quinoles como la jacaranona y la metiljacaranona y glicósidos de flavonoides entre otras, con actividades biológicas antifúngicas, antibacteriales, cardiotónicas, anticancerígenas etc, para síntesis en la industria farmacéutica, farmacológica y cosmética.

En el presente trabajo se llevó a cabo el estudio de la especie colombiana *Pentacalia abietina* (Willd. ex. Wedd) Cuatrec., para determinar metabolitos secundarios; se fundamentó en encontrar una nueva fuente de sustancias con actividad biológica del tipo kaurano y quinol, a las que se les ha podido comprobar acción antibacterial, antiparasitaria, antiinflamatoria, antitumoral y antifúngica y cuyas estructuras son de gran interés para síntesis en la industria farmacéutica, farmacológica y cosmética.

## Palabras clave

Metabolito, extracto, aislamiento, espectro, kaurano, quinol, antifungico, antibacterial, cromatografía.

## **Abstract**

*In the present work was undertaken to study the Colombian species *Pentacalia abietina* (Willd. ex. Wedd) Cuatrec. determining secondary metabolites, and was based on finding a new source of biologically active substances of type quinol kaurano and contributing to the achievement of these important substances with biological action, which are antibacterial action has been found, antiparasitic, antiinflammatory, antifungal and antitumor and whose structures are of great interest for synthesis in the pharmaceutical industry, drug and cosmetic industries.*

## **Keywords**

*Metabolite abstract isolation spectrum kaurano, quinol, antifungal, antibacterial, chromatography.*

**Chemical study  
of Colombian  
Pentacalia  
Abetina  
species as a  
new natural  
source of  
Kaurane and  
Quinol type  
compounds.**

# 1. Introducción

La química de productos naturales ha despertado siempre el interés de los científicos. En las últimas décadas, ha experimentado un desarrollo importante debido a los avances en las técnicas de extracción, separación y medida de parámetros físico-químicos, así como por los nuevos conocimientos en métodos sintéticos, la consolidación de nuevos conceptos y su aplicación en campos interdisciplinarios. Debido a la gran variedad de tipos de compuestos por ella estudiados, ha propiciado el desarrollo y constante perfeccionamiento de los métodos instrumentales y ha contribuido de forma decisoria al esclarecimiento de aspectos fundamentales de la química orgánica y la medicina.

Actualmente uno de los problemas que afronta la química de los productos naturales, es la determinación estructural y la síntesis total para la aplicación a nivel industrial y por otro lado, a el trabajo rutinario, debido al cúmulo de datos existente en la bibliografía. Por ello, existen grupos de trabajo en esta disciplina

que dirigen sus esfuerzos hacia áreas inexploradas, abriendo así un enorme abanico de posibilidades para la investigación.

Se han venido desarrollando investigaciones en el estudio de diversas plantas promisorias de Colombia, es así que del género *Pentacaliaha*, se han podido aislar y caracterizar una gran variedad de metabolitos secundarios, con una importante actividad biológica tales como flavonoides, compuestos del tipo terpeno, esteroides, ácidos grasos cíclicos, prostaglandinas, germacránolidos y glicósidos entre otros, en los cuales se encontraron actividades plaguicidas, repelentes, antifúngicas, antiprotozoarias, insecticidas, antibacteriales, citotóxicas, antioxidantes, etc. (Pedrozo, 2001).

En la región paramuna cundiboyacense proliferan diversas especies pertenecientes al género *Pentacalia*, a las que se les ha demostrado la presencia de metabolitos secundarios con importante actividad biológica, entre ellos los compuestos tipo quinol, cuya importancia

biológica es reconocida por su actividad antitumoral y antifúngica; sin embargo, los compuestos tipo kaurano ampliamente reconocidos por su acción antibacterial, antiparasitaria, larvicida y citotóxica, que se han constituido como un grupo de sustancias de gran importancia biológica, no han sido reportados en el género *Pentacalia*. De acuerdo con esto y teniendo en cuenta las pruebas preliminares realizadas a las especies *Pentacalia nítida*, *Pentacalia vaccinioides* y *Pentacalia abietina*, se determinó realizar el estudio fitoquímico a esta última, teniendo en cuenta que además presentó por monitoreo en CCD la notable presencia de compuestos tipo kaurano y quinol.

De la especie abietina (Willd. ex. Wedd) Cuatr., hasta el momento no se conocen estudios publicados, por lo que se ha pretendido aislar y caracterizar metabolitos secundarios fundamentalmente kauranos y quinoles en hojas, tallos y flores de esta especie. El estudio se llevó a cabo obteniendo extractos y fracciones de distintas polaridades de las partes aéreas de la planta, se identificaron los grupos de metabolitos secundarios presentes, para su posterior separación. Finalmente, se efectuó la elucidación de las posibles estructuras moleculares de los metabolitos secundarios encontrados por métodos espectroscópicos.

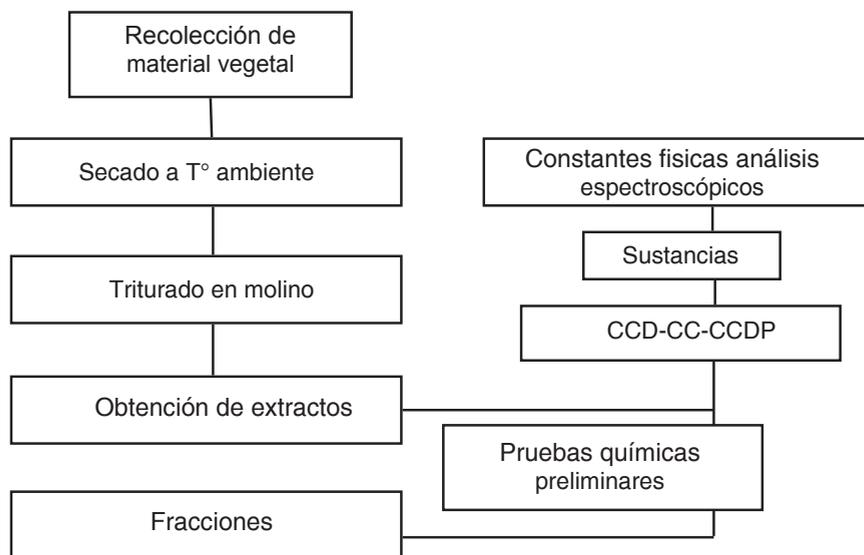
## 2. Metodología

### 2.1 Recolección del material vegetal

El material vegetal fue recolectado en el páramo de Cruz Verde, situado al oriente de la ciudad de Bogotá (Colombia), Cordillera Oriental de los Andes, en la carretera que de Bogotá conduce a Choachí (Cundinamarca), a una

altitud entre 3000 y 3200 m.s.n.m. El material se recolectó en estado de floración y se empacó en bolsas plásticas; se transportó hasta el laboratorio de fitoquímica de la Pontificia Universidad Javeriana en donde se desempacó y se organizó para su secado a temperatura ambiente y bajo techo, durante un periodo de cuatro semanas.

**Figura 1. Diagrama general del estudio fitoquímico de la *Pentacalia abietina* (Willd. ex. Wedd) Cuatr.**



**Fuente.** Elaboración de los autores.

La planta recolectada fue identificada en el Herbario Nacional de Colombia (COL.513818) en donde reposa un ejemplar de la misma.

## 2.2 Obtención de los extractos

Se pesaron 640 gramos de material vegetal seco y molido (partes aéreas) y se sometieron a extracción continua tipo *soxhlet* usando como solvente 4L de éter de petróleo durante 72 horas.

El extracto se concentró y se redujo a un volumen de 200 mL en un rotaevaporador Buchi RE 111, que permite recuperar el solvente usado controlando la temperatura de ebullición del mismo y protegiendo las sustancias termolábiles presentes. El extracto se floculó con 200 mL de  $\text{Me}_2\text{CO}$  para precipitar las sustancias de más baja polaridad; luego de 24 horas, se filtró al vacío y se llevó a sequedad. El extracto éter de petróleo se pesó y se obtuvieron 34,1 gramos, de los cuales 5 gr., se percolaron en columna (6 cm de diámetro por 40 cm de alto) empacada con 120 gr. de sílica gel 60 G (Kieselgel Merck 0.2 – 0.060 mm), utilizando como eluyentes solventes de menor a mayor polaridad con éter de petróleo, diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), acetato de etilo (AcOEt) y metanol (MeOH).

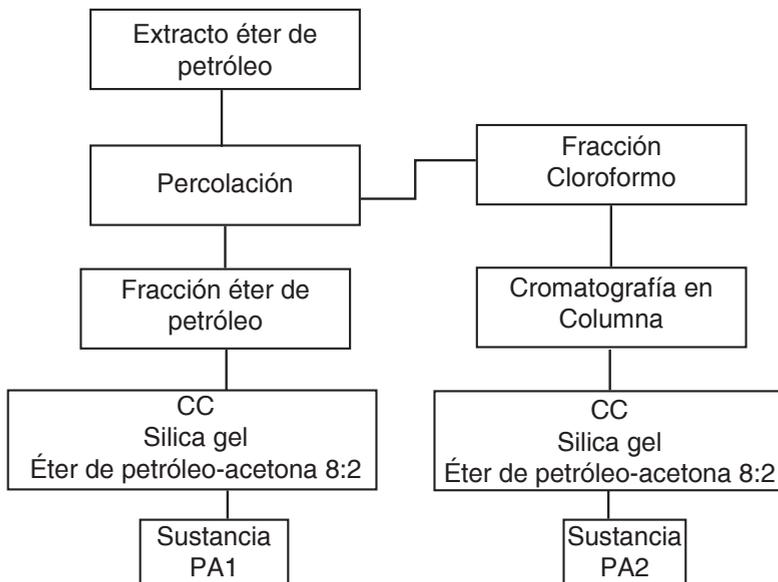
Las fracciones fueron obtenidas haciendo mezclas de solventes de acuerdo al gradiente de polaridad éter de petróleo-  $\text{Me}_2\text{CO}$  20:1, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  -AcOEt 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, AcOEt y MeOH, etc., obteniendo 38 fracciones.

A las diferentes fracciones se les monitoreó con cromatografías en capa delgada usando placas de sílica gel 60G con diferentes mezclas de solventes con polaridad ascendente: éter de petróleo-  $\text{Me}_2\text{CO}$ , 9:1, 8:2, 7:3, 6:4 y reveladas con vainillina/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 1%.

De la fracción eluida con éter de petróleo se obtuvo sólido (9 mg) correspondiente a una mezcla de sustancias denominado PA-2. De la fracción eluida con diclorometano se obtuvo una mezcla de sustancias, de donde fue separado un sólido cristalino (7 mg) a través de cromatografía preparativa (CCDP) usando una placa de sílica gel con zona de concentración Merck con fase móvil éter de petróleo-  $\text{Me}_2\text{CO}$  8:2 que se denominó PA-1.

Se describe la obtención de extracto de éter de petróleo, sus fracciones y compuestos (figura2).

**Figura 2. Diagrama de obtención de extractos, fracciones y compuestos de la Pentacaliaabietina (Willd. ex. Wedd) Cuatr.**



**Fuente:** Elaboración de los autores.

## 2.2.2 Extracto etanólico

El material vegetal (600 g) extraído con éter de petróleo o marco 1, se extrajo con EtOH en aparato continuo tipo *soxhlet* durante 72 horas. Este se concentró en rotaevaporador Buchi E 111 hasta un volumen de 250 mL, luego se floculó con 300 mL de agua destilada y se refrigeró durante 24 horas; se filtró y se concentró, reduciendo su volumen hasta 300 mL.

El extracto etanólico se fraccionó mediante un sistema continuo líquido-líquido con éter de petróleo

y luego con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durante 72 horas. La fracción éter de petróleo fue separada con embudo de decantación y concentrada en rotaevaporador, se obtuvieron 24,5g; posteriormente, 5g fueron fraccionados en columna empacada con 120g de sílica gel 60G (Kieselgel Merck 0.2 – 0.060 mm) usando como eluyentes, iferentes mezclas de solventes de polaridad creciente con éter de petróleo-  $\text{Me}_2\text{CO}$  9:1, 8:2, 7:3, 6:4;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  - AcOEt 9:1, 8:2, 7:3, 6:4 y monitoreada con CCD.

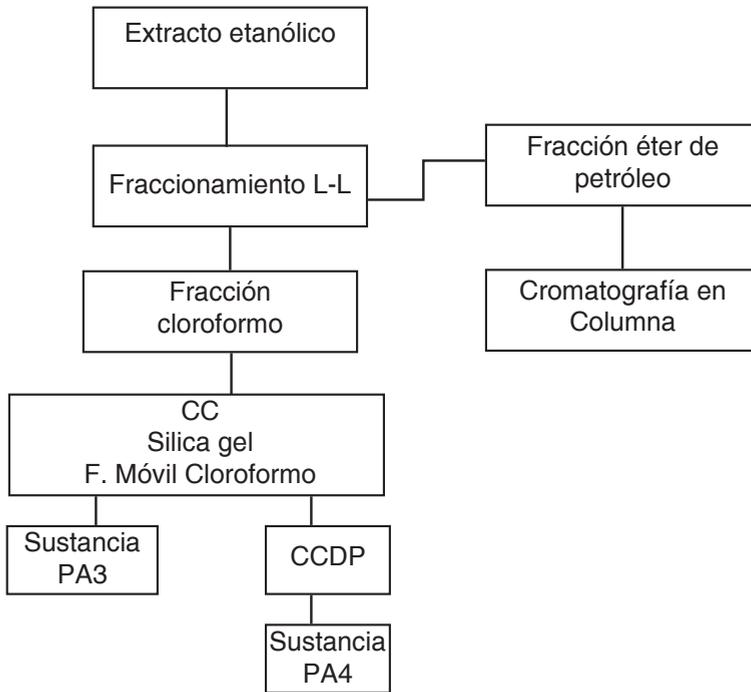
La fracción  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se separó con embudo de decantación y posteriormente se concentró hasta sequedad, obteniendo 16 gramos. La fracción  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se monitoreó con cromatografía en capa delgada con placa de sílica gel con solventes  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{Me}_2\text{CO}$  8:2, 7:3 y 6:4, revelada con luz UV onda corta y larga y solución de vainillina/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 1%; de esta fracción se tomaron 5 gramos y a su vez, se fraccionaron mediante una cromatografía en columna empacada con 100g de sílica gel 60G (Kieselgel Merck 0.2 – 0.060 mm) y eluída con solventes y mezclas de solventes, aumentando la polaridad con éter de petróleo, diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), acetato de etilo (AcOEt) y metanol (MeOH).

Las fracciones fueron obtenidas haciendo mezclas de solventes de acuerdo al gradiente de polaridad éter de petróleo-  $\text{Me}_2\text{CO}$  20:1, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{AcOEt}$  9:1, 8:2, 7:3, 6:4, AcOEt y MeOH, etc., logrando 18 fracciones de 50 mL., que fueron concentradas en rotaevaporador Buchi RE 111 hasta obtener un volumen bajo.

Todas las fracciones fueron monitoreadas por CCD con placas de sílica gel 60 Merck, usando como fase móvil diferentes mezclas de solvente de polaridad creciente con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{Me}_2\text{CO}$  9:1, 8:2, 7:3, 6:4;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{AcOEt}$  9:1, 8:2, 7:3, 6:4; MeOH- $\text{H}_2\text{O}$  9,5:0,5 y reveladas con luz UV onda corta y larga y solución de vainillina/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 1%. De la subfracción  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se precipitó un sólido amarillo (1.2 g) que fue separado y secado a temperatura ambiente; el cual se monitoreó con placa de sílica gel 60G Merck y revelada con luz UV onda corta y larga y solución de vainillina/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 1% que se denominó PA-3.

De esta misma subfracción se obtuvo una mezcla de sustancias que fueron separadas mediante CCDP usando una placa preparativa con zona de concentración en sílica gel y se obtuvo un sólido amarillo (8 mg) que de acuerdo con el monitoreo corresponde a una mezcla de sustancias que se denominó PA-4. El siguiente esquema (figura 3) describe la obtención de extracto etanólico, sus fracciones y compuestos:

Figura 3. Esquema general de obtención de fracciones y compuestos del extracto etanólico de la *Pentacalia abietina* (Willd. ex. Wedd) Cuatr.



Fuente. Elaboración de los autores.

## 3. Resultados

### 3.1 Compuesto 1

Cualitativamente y basado en la literatura de acuerdo a la forma de la mancha, el color violáceo al revelar con solución de vainillina/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1% y el Rf (0.5) la sustancia aparenta ser un Kaurano o derivado Kauránico; para la elucidación estructural se hizo un análisis de CG – EM en un cromatógrafo Agilent 6850 serie II, acoplado a masas Agilent 5975B VL MSD con una columna Agilent 19091S-433EHP-5MS, en un tiempo de corrida de 14 min., con una temperatura del inyector de 150°C, temperatura inicial de la columna 80 °C, con una rampa de 5°C/ min-205, temperatura final de la columna 325 °C, mostró la presencia de los kauranos, Kauran-16-ol, tiempo de retención de 11.028 min., m/z 290 (M+), m/z 272, m/z 257 con una coincidencia del 95%; kaur-15-eno, tiempo de retención 9.863., m/z 272(M+), m/z 257, m/z 244 y una coincidencia del 99% con la base de datos NIST de 2006.

El espectro presenta el pico del ión molecular en m/z 272 que sugiere una fórmula molecular de C<sub>20</sub>H<sub>32</sub> la presencia de un pico a m/z 257 causado por la pérdida de m/z 15 correspondiente a M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>. y los picos en 232 y 217 característicos de la ruta de rompimientos de kauranos (Kalinovskyet.al., 1970; Morris B., 2005 y Barazarte 2008).

Teniendo en cuenta la coloración violeta al revelar con solución de vainillina/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en forma de gota invertida, el Rf de 0.5 que presenta la sustancia con fase móvil 8:2 éter de petróleo-acetona, junto con la coincidencia del 99% con la base del NIST el otro compuesto presente en la sustancia PA1, se identificó como Kaur-15 –eno.

### 3.2 Compuesto 2

De la fracción eluída con éter de petróleo del extracto Petrol, se obtuvo una sustancia sólida (mezcla) (Fig. 18) de donde se obtuvo un

sólido cristalino (6 mg) a través de cromatografía capa delgada preparativa (CCDP), usando una placa de sílica gel con zona de concentración Merck, con fase móvil éter de petróleo-Me<sub>2</sub>CO 8:2 que se denominó PA-2.

Esta sustancia soluble en acetona y cloroformo, presenta un R<sub>f</sub> ≈ de 0.5 con fase móvil éter de petróleo-Me<sub>2</sub>CO 8:2 y revela de color rosado con solución de vainillina/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 1%. Para la elucidación estructural se hizo un análisis de CG – EM en un cromatógrafo Agilent 6850 seriell, acoplado a masas Agilent 5975B VL MSD con una columna Agilent 19091S-433EHP-5MS, en un tiempo de corrida de 14 min. con una temperatura del inyector de 150°C, temperatura inicial de la columna 80°C, con una rampa de 5°C/min–205°, temperatura final de la columna 325°C, mostró la presencia de los kauranos Kaura-9 (11), -16 – dien-,18-oico-acido con tiempo de retención de 11.287 min., m/z 300 (M+), m/z 285, con una coincidencia del 97%; kaur-15-eno, con tiempo de retención 9.863., m/z 272 (M+), m/z 257, con coincidencia del 99%, kaur-16-ol con tiempo de retención 11.029 m/z 290 (M+), m/z 272 con una coincidencia del 95%.

Se presenta el pico del ión molecular en m/z 300 que sugiere una fórmula

molecular de C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>, la presencia de un pico a m/z 285 causado por la pérdida de 15 u.m.a., correspondiente a M+ - CH<sub>3</sub>. El pico en m/z en 239 se produce por la pérdida de HCOOH (Barazarte, 2008).

De acuerdo con la coloración violeta, al revelar con solución de vainillina/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en forma de gota invertida, el R<sub>f</sub> ≈ de 0.5 que presenta la sustancia en placa de sílica gel con fase móvil 8:2 éter de petróleo-acetona, junto con la coincidencia del 97% con la base del NIST la sustancia PA2 se identificó como ácido Kaura-9 (11), -16 – dien-,18-oico.

### 3.3 Compuesto PA-3

De la subfracción CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> obtenida de la fracción CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> del extracto etanólico, se precipitó un sólido amarillo (0.9) que fue separado y secado a temperatura ambiente; el cual se monitoreó con placa de sílica gel 60G Merck, revelada con luz UV, onda corta y larga y solución de vainillina/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 1% que se denominó PA-3. La sustancia obtenida presenta un punto de fusión ≈ de 220 °C, es parcialmente soluble en cloroformo y soluble en metanol, Su R<sub>f</sub> es 0.3 (sílica gel ,CHCl<sub>3</sub>, MeOH 8:2), da resultado positivo a la prueba de Shinoda, lo cual indica que se trata de un flavonoide; además, pre-

**Tabla 1. Máximos de absorción espectros UV del flavonoide PA-3 tras la adición de diferentes reactivos de desplazamiento.**

REACTIVO DE DESPLAZAMIENTO	BANDA I	BANDA II
Metanol	359	257
Metóxido de sodio	410	274
Acetato de sodio	368	269
Acetato de sodio/Ácido bórico	381	266
Cloruro de aluminio	427	282
Cloruro de aluminio/Ácido clorhídrico	416	279

**Fuente.** Elaboración de los autores.

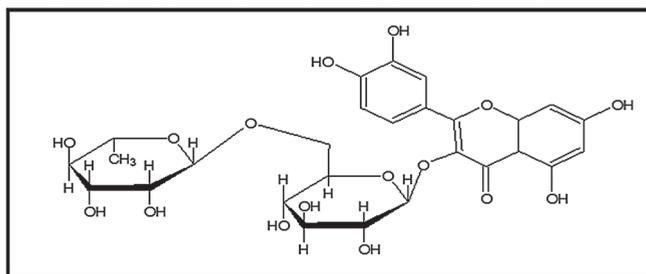
sentó prueba positiva para antrona que indica la presencia de glicósido, se realizó un análisis de espectroscopia UV, utilizando los reactivos de desplazamiento usuales (Mabry, et al, 1970), obteniendo para la sustancia disuelta en metanol máximos de absorción, 257 nm (banda II) y 359 nm (banda I).

Teniendo en cuenta esta información (tabla 1), es posible sugerir que la sustancia analizada es del tipo flavonol, con hidroxilaciones en C7, C3 y/o C5, C3' y C4'.

Comparando con datos obtenidos de la literatura como el punto de fusión, las pruebas positivas de shinoda y antrona, los resultados obtenidos en otras investigaciones realizadas por GIFUJ (Pedrozo 2001) y los datos concluidos en el análisis UV, se plantea que la sustancia obtenida es un glicósido de quercetina.

Diversos estudios muestran la presencia de compuestos de tipo flavonoide (flavonoles, flavononoles, flavonas, flavanonas, chalconas,

**Figura 4. Estructura rutina.**



**Fuente.** Universidad del País vasco

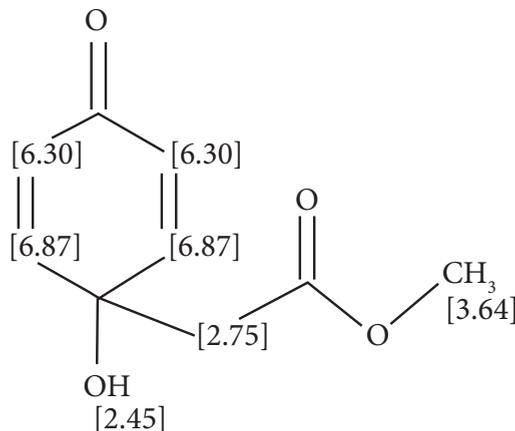
isoflavonas, en especies pertenecientes al género *Pentacalia* -Torrenegra, et. al.2006 y Pedrozo, J.2001-, entre ellos la rutina y la quercetina, cuyos resultados permiten determinar la recurrencia de esta sustancia en el género *Pentacalia*.

De la subfracción  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eluida mediante cromatografía en columna de la fracción con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se obtuvo una mezcla de sustancias que fueron separadas mediante CCDP usando una placa preparativa con zona de concentración en sílica gel con fase móvil  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{Me}_2\text{CO}$  9:1; se obtuvo un sólido amarillo (8 mg) soluble en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  que de acuerdo al monitoreo CCD, corresponde a una mezcla de sustancias, presenta un  $R_f$  de 0.4 y al ser revelado con solución de vainillina /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1% muestra color amarillo

ocro característico de los quinoles (Granados.,A 2000 y Pedrozo P. 2001) y se denominó PA-4.

En la tabla 2, se observa la CCD de la sustancia en comparación con patrón de quinoles plenamente identificados como Jacaranona y Metil-Jacaranona y aislados de la *Pentacalia Tolimensis* en 2000 por GIFUJ. El espectro de RMN  $\text{H}^1$  tomado con  $\text{CDCl}_3$  de acuerdo a asignaciones realizadas para quinoles en este tipo de espectro en otras investigaciones para *Pentacalia* en GIFUJ en 2000 (Granados A.) y en 2006 (Pedrozo J., et. al.) se evidencia la presencia de dos quinoles, el (1-hidroxi-4-oxo-2,5-ciclohexandienil) acetato de metilo o Jacaranona y el (1-hidroxi-4-oxo-2,5-ciclohexandienil) acetato de etilo cuyo análisis y asignaciones se presentan en la tabla 3.

**Figura 5. Asignaciones de las señales RMN H1 la estructura de Jacaranona.**



**Fuente.** Elaboración de los autores.

El espectro de RMN  $H^1$  tomado con  $CDCl_3$  (ppm) mostró desplazamientos en  $\delta$  6.9 y 6.3 ppm (d) correspondiente a 4H, asignados a grupos aromáticos acoplados en orto ( $J=10.1$ ) y en para, en 2.4ppm se observa una señal (s) correspondiente a un grupo OH, la señal en 3.6 ppm (s) corresponde a 3H de un grupo  $RCOOCH_3$  y una señal a 2.7 ppm (s) de 2H asignada a un grupo  $-CH_2COOR$ . En la tabla 2 se presentan las asignaciones de cada señal:

En el estudio denominado Nueva fuente de quinoles en la superficie de *P. corymbosa* y *P. ledifolia* (Granados, A.) publicado en el 2006, se encontraron los siguientes resultados de RMN  $H^1$  para el quinol denominado Jacaranona:

(400 MHz, en  $CDCl_3$ ):  $\delta$  en ppm (señal, número de hidrógenos, clase): 6,17 (dd, 2H,  $-CH=CH-COH-$ )  $J=10,2$  Hz y  $J=6,5$  Hz; 6,94 (dd, 2H,  $-CH=CH-CO-$ )  $J=10,2$  Hz y  $J=6,5$  Hz; 2,69 (s, 2H,  $-CH_2-CO-$ ) y 3,74 (s, 3H,  $-CO-OCH_3$ ), que presentan coincidencias con este estudio, las cuales se presentan a continuación, en asignaciones en la estructura de la metil jacaranona:

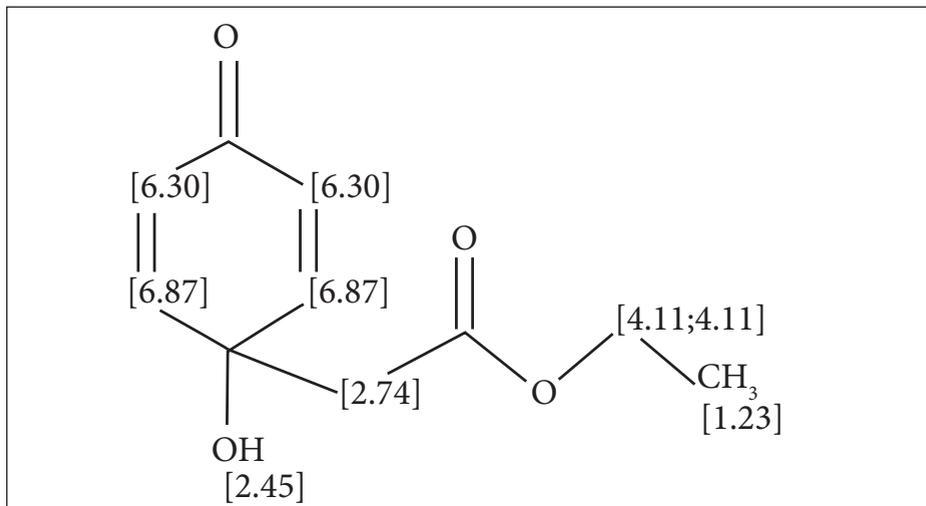
El espectro de RMN  $H^1$  tomado con  $CDCl_3$  (ppm) mostró desplazamientos en  $\delta$  6.9 y 6.3 ppm (d) correspondiente a 4H, asignados a grupos aromáticos acoplados en orto ( $J=10.1$ ) y meta, en 2.4ppm se observa una señal (s) correspondiente a un grupo OH, en 4.2 ppm se observa una señal (c) de 2H asignado a un grupo

**Tabla 2. Asignaciones señales de espectro RMN  $H^1$  PA4 (Jacaranona)**

SEÑAL RMN $H^1$	ASIGNACIÓN	CONSTANTE DE ACOPLAMIENTO
6.9	-CH	10.1
6.3	-CH	10.1
3.7	-CH <sub>3</sub>	0
2.75	-CH <sub>2</sub>	0
2.45	OH	0

**Fuente.** Elaboración propia del autor.

**Figura 6. Asignaciones de las señales RMN H<sup>1</sup> estructura de metil Jacaranona.**



**Fuente.** Elaboración de los autores.

-COOCH<sub>2</sub>- (J=7.1), la señal a 2.7 ppm (s) de 2H es asignada a un grupo -CH<sub>2</sub>COOR y una señal a 1.2 ppm (t) de 3H (J=7,1) se asigna a un grupo CH<sub>3</sub> unido a CH<sub>2</sub>. En la siguiente tabla se presentan las asignaciones y constantes de acoplamiento

En el estudio realizado denominado Nueva fuente de quinoles en la superficie de *P. corymbosa* y *P. ledifolia*, publicado en el 2006 por el grupo GIJUF se encontraron los siguientes resultados de RMN H<sup>1</sup>, para el quinol denominado MetilJacaranona:

RMN<sup>1</sup>H (400 MHz, en CDCl<sub>3</sub>): δ en ppm (señal, número de hidrógenos,

clase) 1,29 (t, 3H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) J=7 Hz; 2,69 (s, 2H, >C-CH<sub>2</sub>-COO-); 4,22 (q, 2H, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) J=7 Hz; 6,19 (dd, 2H, -CH=CH-) J=10,2 Hz y J=6,5 Hz; 6,96 (dd, 2H, -CH=CH-) J=10,2 Hz y J=6,5 Hz.

De acuerdo con los resultados obtenidos y comparando con los estudios realizados por Pedroso, J. et. al. 2006, se puede evidenciar la presencia en *Pentacalia Abietina* de dos quinoles, el 1-hidroxi-4-oxo-2,5-ciclohexandienil acetato de metilo y el 1-hidroxi-4-oxo-2,5-ciclohexandienil acetato de etilo, los cuales en estudios biológicos previos realizados por GIFUJ en el 2001 demostraron acción antifúngica.

Tabla 3. Asignaciones señales de espectro RMN H1 PA4 (Metiljacaranona)

SEÑAL RMN H1	ASIGNACIÓN	CONSTANTE DE ACOPLAMIENTO
6.9	-CH	10.1 (orto)
6.3	-CH	10.1 (orto)
4.2	-CH <sub>2</sub>	7.1
2.75	-CH <sub>2</sub>	0
2.45	OH	0
1.2	-CH <sub>3</sub>	7.1

**Fuente.** Elaboración de los autores.

Estudios realizados en *Ageratina vacciniaefolia* y *A. fastigiata*, encontraron kauranos que mostraron acción inhibitoria sobre *Bacillus subtilis* (MIC 20 µg/mL) y *Staphylococcus aureus* (100 µg/mL) (Pedrozo, J. 2001); la presencia de estas sustancias en la especie *P. abietina* hace pensar que es probable que sean constitutivas posh inhibitorias que se originan por la hidrólisis de los ácidos kauránicos glicosilados de la planta, ya que estas agliconas de baja polaridad fueron determinadas en la superficie foliar, por lo que se sabe que para su transporte desde el interior de la planta debieron presentar glúcidos que pudieran aumentar su polaridad.

La presencia de varias estructuras de kauranos, permite establecer que actúan, probablemente, en la resistencia contra larvas o insectos que atacan a la planta con relativa

frecuencia (Pinto, A. 1981). Para el caso de los quinoles estos podrían catalogarse como sustancias constitutivas posh inhibitorias ya que se generan por hidrólisis a partir del 1-hidroxi-4-oxo-2,5-ciclohexandienil acetato de escoponilo; aunque no se podría aseverar que la inducción de estos quinoles sea causada por los hongos, posiblemente estén relacionados con la resistencia vegetal ante ciertas larvas o insectos (Bravo, A. 1995).

Los quinoles fueron encontrados inicialmente en *Jacaranda caucana*; sin embargo han sido reportados en un género muy diferente a esta como lo es el género *Pentacalia*, es el caso de las especies *P. corymbosa* y *P. ledifoliade* donde se aislaron dos quinoles, el (1-hidroxi-4-oxo-2,5-ciclohexandienil) acetato de metilo y el (1-hidroxi-4-oxo-2,5-ciclohexandienil) acetato de etilo, los

cuales mostraron acción antifúngica, estos quinoles han sido reportados en investigaciones realizadas por GIFUJ para especies de *Pentacalia* por Granados, A. en 2000 y Pedrozo, J. en 2001.

La presencia de compuestos del tipo kaurano, a las que se les ha podido demostrar acción antibacteriana, antifúngica, larvicida, citotóxica, antitumoral; de quinoles, que se han constituido en la molécula más pequeña con actividad antitumoral, y sumado a la presencia de un flavonoide glicosilado, que a nivel comercial es el más usado por su alto poder antioxidante, permite resaltar a la especie *P. abietina* en una especie promisoría que debe

ser tenida en cuenta como fuente de metabolitos con una gran importancia a nivel farmacológico.

Los resultados obtenidos permiten establecer que la importante concentración de diterpenos observados en cromatografía en capa delgada de sílica gel, usando como fase móvil la mezcla de éter de petróleo y acetona 8:2 y revelada con vainillina al 1% en ácido sulfúrico es por la presencia de kauranos que identifican a nivel quimiotaxonómico de la especie, debido a la exclusividad de estas sustancias dentro del género, teniendo en cuenta que no han sido reportadas en ninguna otra especie del género.

## 4. Referencias

- Bilbao, M. R. (1997). *Análisis fitoquímico preliminar: química de los productos naturales*. Universidad del Quindío. Armenia. P 181
- BOLLIGER, H., Brenner M., Ganshirt H., Seiler H., Stanhi E., Waldi D. (1965). *Thin layer chromatography a laboratory handbook*. Academic Press. Springer Verlac. P 553
- Bohlman,F., Ziesch,J. (1979). *Phytochemistry*. Vol.18. p. 1489
- Cannell, R. (1998). *Natural Products Isolation*. Humana Press. 472 p.
- Cuatrecasas, J. (1958). *Aspecto de la vegetación natural de Colombia*. Revista Acad. Col. Cien. Exact. Fis. Nat., 10(40) p221-264.
- DEY, P. (1991). *Methods in plant Biochemistry*.Vol. 7. Terpenoids. AcedemicPress.London,UK.
- Diaz, S., Cuatrecasas, J. (1999). *Asteraceas de la flora de colombia*. Santafé de Bogotá D.C.Colombia.387p
- Granados, A. (2000). *Estudio químico comparativo de tres especies de Pentacalia originarias de páramo y evaluación de su actividad antifúngica. Tesis de maestría*. Pontificia Universidad Javeriana. Facultad de Ciencias. Bogotá, Colombia.78p
- Mabry, T. J., Markham K.R., Thomas M.B. (1970). *The systematic identification of flavonoids*. Springer- Verlag. Berlin.
- Meneses, B. (1990). *Estudio químico de Pentacalia Vacciniodes. Tesis de Maestría*. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química. Bogotá, Colombia. 234p

- Pasto, D., y Jhonson C. (1974). *Determinación de estructuras orgánicas*. Editorial Reverte S. A. España. 544 p.
- Pinto, A., Do Prado, S. y Pinchin, R. (1981). *Two kauranes from Vellozia caput-ardea*. *Phytochemistry*. 20: 520-521.
- Pyrek, J. (1984). *Neutral diterpenoids of Helianthus annuus*. *J. Nat. Prod.* 47:822–827.
- Pedrozo, J. (2001). *Química y actividad antimicrobiana de plantas autóctonas Colombianas*. Tesis de doctorado. Pontificia Universidad Javeriana. Facultad de Ciencias. Bogotá.
- Pedrozo, J., Torrenegra, R., Tellez, A., y et al. (2006). *Nueva fuente de quinoles, la superficie foliar de Pentacaliaedifolia y Pentacaliacorymbosa y sus propiedades antifúngicas*. *Revista Brasileira de Farmacognosia*. Vol. 16.
- Skoog, D. (2007). *Fundamentos de química analítica*. International Thompson Learning. Octava edición.
- Torrenegra, R., Pedrozo, J., Téllez, A., Cabeza, G., Granados, A., y Méndez, D. (1999). *Química y actividad antifúngica de Pentacalia corymbosa*. *Revista latinoamericana de química*. 28(1):31-34.
- Torrenegra, R., Robles, J., Pedrozo, J. and Pescador, B. (1999). *A new diglycoside of diterpene from Ageratina vacciniaefolia*. *Molecules*, 4, M94
- Trillos, C. (1992). *Aislamiento de compuestos mayoritarios de Pentacalia nítida*. *Tesis de maestría*. Pontificia Universidad Javeriana. Facultad de Ciencias. Bogotá, Colombia. 273p