

DEPARTAMENTO DE FARMACOLOGIA  
FACULTAD DE FARMACIA. UNIVERSIDAD DE GRANADA

ESTUDIO DE LOS COMPONENTES QUINONICOS  
DE *SALVIA VERBENACA* L.

Miró, M.; Argamasilla, P.; Jiménez, J. y Navarro, C.

RESUMEN

La raíz de *Salvia verbenaca* L. posee componentes fenantraquinónicos, cuya entidad y tipo varía con la ecología del terreno en donde se desarrolla el vegetal.

Por técnicas de espectroscopía UV-Visible, IR, H<sup>1</sup>-RMN y C<sup>13</sup>-RMN, se ha determinado en el componente mayoritario (riqueza de un 0,02%) la presencia en la estructura fenantraquinónica de grupos metoxilo, isopropilo, carbonos unidos por doble enlace e hidrógenos aromáticos.

SUMMARY

The root of *Salvia verbenaca* L. present phenantraquinonic compounds, whose quantity and type is dependent to the ecology of soil where the plant grows.

By means of UV-Vis., IR, H<sup>1</sup>-NMR and C<sup>13</sup>-NMR spectroscopy technics, the presence of methoxy and isopropyl groups, double bounds between carbons and aromatic hydrogens was shown in the principal constituent (0,02% of richness).

INTRODUCCION

En la especie *Salvia verbenaca* L. hemos detectado la presencia de fenantraquinonas (1), compuestos de interés farmacológico por sus acciones antitu-

moral (2), antianginosa (3) y anticoagulante (4). El objeto de este trabajo es el aislamiento e identificación de los componentes quinónicos de dicha especie, para una posterior correlación estructura química - actividad farmacodinámica.

## MATERIAL Y METODOS.-

### *Muestras:*

- A (raíz de *S. verbenaca* recolectada a 950 m de altitud, en el Pico Elvira, Sierra Elvira, Granada).
- B (raíz de *S. verbenaca* recolectada a 650 m, en el valle de dicha sierra).

### *Extracción:*

Metanólica, en extractor tipo Soxhlet.

### *Separación:*

Mediante cromatografía en columna de silicagel 60, eluyendo sucesivamente con éter de petróleo (40-60 ° C), benceno, acetona, metanol y agua (5). Las fracciones obtenidas se analizaban por CCF de silicagel G<sub>2</sub> para lo cual se seleccionaron dos fases móviles: Cl<sub>3</sub>CH - AcOEt (97:3) y Benz - AcOEt (97:3). Los reveladores utilizados fueron la potasa alcohólica saturada (6), específico de quinonas, y el "oleum" (7), de carácter general.

### *Purificación:*

Por cromatografías en capa preparativa de silicagel G (1mm de espesor) y posterior cromatografía en columna de silicagel 60. Las fases móviles fueron Benz-AcOEt (97:3) y Hexano - Acetona (99,5:0,5) para las preparativas, así como Hexano-Acetona (99:1) para la columna.

### *Identificación:*

- UV-Visible. Se utilizó un espectrofotómetro Perkin-Elmer (Lambda 5). Las muestras se analizaron disueltas en cloroformo, a una concentración aproximada de 10<sup>-4</sup>M.
- IR. Espectrofotómetro Perkin-Elmer (mod. 782), acoplado a una estación de datos mod. 3600, utilizando comprimidos en BrK de la muestra.
- H<sup>1</sup>-RMN y C<sup>13</sup>-RMN. Espectrofotómetro Bruker AM, de 300 MHz para H<sup>1</sup>-RMN y de 75 MHz para C<sup>13</sup>-RMN.
- Acetilación del componente A3, en solución de anhídrido acético y piridina en caliente. Posteriormente se lava varias veces con agua y se deseca.

## RESULTADOS Y DISCUSION.-

a) *Proceso extractivo:* Los residuos secos procedentes de la extracción fueron de un 9,9% para la muestra A y de un 11.6% para la muestra B, referidos a

peso de raíz desecada. Este hecho nos pone de manifiesto que la composición cuantitativa de ambas muestras es diferente.

b) *Separación de los componentes quinónicos*: La muestra A presenta 7 componentes distintos, de los cuales tan sólo uno es de naturaleza fenantraquinónica (el A-3), ya que presenta una coloración violeta en el silicagel (medio alcalino), que se intensifica al revelar con potasa alcohólica.

En cambio, en la muestra B se detectan 3 componentes fenantraquinónicos, ninguno de los cuales presenta caracteres cromatográficos análogos al componente A-3.

Además, en ambas muestras se puso de manifiesto la presencia de saponinas y azúcares.

c) *Purificación de fenantraquinonas*: Después de realizar una primera cromatografía en capa preparativa, la muestra B presentaba un mayor número de impurezas y una menor intensidad de color en los componentes quinónicos, por lo que la investigación posterior se centró sólo en la muestra A.

La purificación del componente A-3 necesitó una separación de impurezas por cromatografía en columna y una serie de cromatografías en capa preparativa, al final de las cuales aparece una imagen cromatográfica única de dicho componente.

La determinación gravimétrica de la riqueza del componente A-3 respecto a raíz desecada dio un resultado del 0,02%.

d) *Identificación de fenantraquinonas (componente A-3)*:

- UV-Visible. Se observa un máximo de absorción a 273,8 nm, correspondiente a un grupo cromóforo de tipo quinónico. El color naranja que presenta el componente A-3 en solución se refleja en la absorción que presenta alrededor de los 400 nm.
- IR. Destacan las señales a 1650 y 1610  $\text{cm}^{-1}$ , debidas a dos grupos carbonilo  $\alpha,\beta$ -insaturados, y otra a 1740  $\text{cm}^{-1}$  de otro grupo carbonilo. Las señales a 2920, 1375 y 1130  $\text{cm}^{-1}$  son indicativas de la existencia de un isopropilo. Aparece una señal sobre 3400  $\text{cm}^{-1}$ , pero no se debe a un grupo hidroxilo, ya que la acetilación del componente A-3 no manifiesta diferencias cromatográficas ni tampoco en sus espectros de  $\text{H}^1$ -RMN.
- $\text{H}^1$ -RMN. Se observan multipletes a un desplazamiento químico de 7,7 y 7,5 ppm, debidos a hidrógenos aromáticos. Un doblete a 4,5 ppm es indicativo de hidrógenos unidos a carbonos con doble enlace. El singlete a 3,4 ppm representa un grupo metoxilo y el multiplete a 3,2 ppm, un protón unido al carbono terciario de un isopropilo.
- $\text{C}^{13}$ -RMN. Aparecen señales a 167,8 y 187 ppm, indicativas de la presencia de carbonos unidos a oxígeno, de tipo quinónico. La existencia de carbonos unidos por doble enlace se demuestra con las señales obtenidas a 128,9 y 130,9 ppm.

## CONCLUSIONES.-

Las condiciones ecológicas influyen cuali- y cuantitativamente en los componentes quinónicos de *Salvia verbenaca* L., ya que la muestra recolectada en los suelos rocosos de Sierra Elvira (muestra A) sólo presenta una fenantraquinona, mientras que la recogida en el valle (muestra B) contiene tres y, además, distintas de la anterior.

El componente fenantraquinónico A-3 se encuentra en un 0,02% respecto a raíz desecada.

En la estructura fenantraquinónica del componente A-3 se detecta, por métodos espectroscópicos, la presencia de grupos metoxilo, isopropilo, carbonos con doble enlace e hidrógenos aromáticos.

Además de las fenantraquinonas, se han detectado saponinas y azúcares, tanto en la muestra A como en la muestra B.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Ruiz, J.M. "Estudios farmacognósticos en *Salvia verbenaca* L." Tesina, Univ. Granada, 1985.
- (2) Kupchan, S.M., Karim, A. & Marcks, C. "Taxodion and Taxodone, two novel diterpenoid quinone methide tumor inhibitors from *Taxodium distichum*". J. Amer. Chem. Soc. *90*, 5923-5924 (1968).
- (3) Chien, M.K., Young, P.T., Ku, W.H., Chen, Z.X., Chen, H.T. & Yen, H. "Studies on the active principles of Dan-Shen. I.- The structure of sodium tanshinone IIA sulfonate and methylenetanshinquinone". Hua Hsueh Hsueh Pao *36*, 199-206 (1979).
- (4) Shi, Y., Liang, Z. & Bu, Y. "Studies on the anticoagulation effect in vitro of Danshen and its three chemical extracts". Zhongyao Tongbao *11*, 432-434 (1986). C. A. *105* 164702t (1986).
- (5) Bakshi, B., Hassarajni, S.A., Mulchandani, N.B. & Shankar, J. "6,7-Dehidro-royleanone, a diterpenoid quinone from *Salvia moorcraftiana*". Planta médica *4*, 355-356 (1984).
- (6) Domínguez, X.A., González, H., Aragón, R., Gutiérrez, M., Marroquín, J.B. & Watson, K. "Three new diterpene quinones from *Salvia ballotaeflora*". Planta médica *30*, 237-241 (1976).