

METABOLITOS SECUNDARIOS EN *Adiantum thalictroides*
WILLD. EX. SCHLECHT VAR. *Hirsutum* (HOOK. ET GREV.) DE LA SOTA.

Erazo, S., García R., Méndez, F., Latorre, I., Negrete, R.

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile
Casilla 223, Santiago, Chile

Abstract. The nor-triterpene Adiantone (22-oxo-21- β -H-hopane), β -sitosterol, psoralene and methyl-p-coumarate were isolated from *Adiantum thalictroides* var. *hirsutum* (Culantrillo), a fern used in folk medicine as emmenagogue and expectorant.

Trabajo dedicado como Homenaje al PROFESOR GIOVANNI BATISTA MARINI BETTOLO,
con Admiración y Agradecimientos de la Autora

INTRODUCCION.

El género *Adiantum* pertenece a la familia Adiantaceae y está constituido por unas 250 especies, originarias de las regiones tropicales y subtropicales de ambos hemisferios, abundante en el neotrópico (1). En Chile existen 9 especies nativas y una introducida (2).

Este helecho conocido vulgarmente como "culantrillo" crece por lo común en lugares sombríos desde la IV Región de nuestro país hasta la Región del Libertador General Bernardo O'Higgins (3), y es usado en fitoterapia popular principalmente como expectorante y emenagogo (4,5).

Aunque no se han publicado estudios para esta variedad, para otras especies del género (principalmente *A. capillus-veneris*, *A. monochlamys*, *A. pedatum*, *A. trapeziforme*), se ha informado la presencia de diversas sustancias, dentro de las cuales destacan los triterpenos adiantona, hidroxiantona, ferneno, isoferneno, adipedatol y fernadieno (6, 7, 8); así como también carotenoides (9) y diversos flavonoides tanto en forma de glicósidos como agliconas libres tales como hiperina, astragalina, prunina, canferol y quercetina (10), además de sulfato de canferol (11) y el éster sulfato de p-cumaril-glucosa (12).

EXPERIMENTAL

El material de *Adiantum thalictroides* var. *hirsutum*, fue recolectado en la Región Metropolitana de Santiago, localidad de El manzano, provincia Cordillera, guardándose una muestra testigo en el Herbario de la Escuela de Química y Farmacia (SQF 16026).

La parte aérea seca y molida (3000 g), fué macerada a temperatura ambiente con éter de petróleo y luego extraída con metanol en caliente. El extracto etéreo seco (72 g) fue solubilizado posteriormente en metanol, analizando por separado el residuo amarillo y la solución metanólica resultante mediante cromatografía en columna de gel de sílice montada en éter de petróleo. Se obtuvieron las siguientes sustancias:

β -Sitosterol.- eluido con éter de petróleo 10% cloroformo (0.150 g, 0.005% del material seco) desde la solución metanólica. Presenta p.f. [a], IR, RMP Y MASA idénticos a muestra patrón.

Adiantona (22-oxo-21- β H-hopano). Eluida con éter de petróleo/cloroformo 1:1 (0.900 g, 0,30% del material seco) desde el residuo amarillo. Fórmula molecular $C_{29}H_{48}O$. Análisis elemental C:84,40% (84.46%), H:11,27% (11.65%) y masas. $[\alpha]_D^{20} = +80$ (c,0.1 $CHCl_3$). Pf 222-224° ($CHCl_3$ /MeOH).

IR v max (KBr) cm^{-1} : 1715, 1360 y 1160 (CO-Me), 1380 duplete ($[\text{Me}]_2$) RMP (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: 0.60 (3Hs, Me_{18}), 0.80 (3Hs, Me_{10}), 0.82 (3Hs, Me_4), 0.85 (3Hs, Me_{4m}), 0.95 (3Hs, Me_{14}), 0.98 (3Hs, Me_{18}), 2.12 (3Hs, Me_{22} -CO), 3.0 (1Hm, C_{22} -H). Masas (m/z) 412 M^+ , 397 (M^+ -Me), 369 (M^+ -MeCO).

Isoadiantona. Isomerización de adiantona (13) por cromatografía en columna de alúmina (cloroformo). Cristaliza en agujas Pf 230-232°C. $[\alpha]_D^{20} = +4^\circ$ (c. 0.5 CHCl_3).

Del extracto metanólico del marco desgrasado (48 g) se obtuvieron las siguientes sustancias:

Psoraleno. Obtenido de hexano/cloroformo 20% (alúmina). Cristaliza en forma de agujas de color amarillo pálido de P.f. 161-163°C (cloroformo/metanol) (0.600 g, 0.02% de planta seca).

Fórmula molecular $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_3$. Análisis elemental C:70, 26% (70.96%), H:3, 94% (3.22%) y masas.

UV λ max (MeOH): nm: 247, 294 y 325 (no modificado por H^+ o OH^-).

IR v max (KBr): cm^{-1} : 1706 y 1138 (=C-COO-), 1610 y 1535 (-CH=CH-CO), 831 y 742 (sust. aromát.) y 888 (furano).

RMP (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: 7.77 (1Hd, H4-3 = 10Hz, C_4 -H), 7.67 (1Hd, J7-6 = 2Hz, C_7 -H), 7.65 (1Hs, C_5 -H), 7.44 (1Hs, C_8 -H), 6.35 (1Hd, J3-4=10Hz, C_3 -H), 6.82 (1Hd, $J_{6-7} = 2\text{Hz}$, C_6 -H). Masas (m/z): 186 (M^+), 158 (M^+ -CO) (100%), 130 (158-CO) y 102 (138-CO).

Para-cumarato de metilo. Eluido en cloroformo/acetona 5% (gel de sílice) y purificado por cromatografía en papel (Whatman, BAW 4:1:5 y ác. acético 15%), se obtuvieron 0.030 g (0.001%) de planta seca). Cristaliza en forma de agujas transparentes p.f. 136-137°C.

UV λ max (MeOH): 230 y 315 nm. máx (MeONa): 240 y 360 nm.

IR v máx (KBr) cm^{-1} : 3400 (OH), 1695 y 1185 (=C-COO), 1610 y 1530 (CH=CH-CO) y 840 (sust. aromática).

RMP (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: 7.70 (C_3 -H, 1Hd, $J_{3-2} = 16\text{Hz}$), 7.45 ($\text{C}_{6,8}$ -H, 2Hd, $J_{\text{orto}} = 8, 5\text{Hz}$), 6.90 ($\text{C}_{6,9}$ -H, 2Hd, $J_{\text{orto}} = 8, 5\text{Hz}$), 6.60 (1Hs, OH, desaparece con D_2O), 6.32 (C_2 -H, 1Hd, $J_{2-3} = 16\text{Hz}$), 3.80 (-OMe, 3Hs).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la colaboración del Prof. Franco Delle Monache (Roma) por la realización de espectros y el financiamiento del DTI (Proyecto B-1879-8955 U de Chile)

REFERENCIAS

1. Gunckel H., "Helechos de Chile", Ed. Universitaria, Santiago de Chile, (1984).
2. Marticorena C., Quezada M., "Catálogo de la flora vascular de Chile", Gayana 42(1-2) (1985).
3. Navas E., "Flora de la cuenca de Santiago de Chile", Ed. Andrés Bello, Vol. I (50). Santiago, (1973).
4. Muñoz M., Barrera E., Meza I., "El uso medicinal y alimenticio de plantas nativas y naturalizadas en Chile". Publicación Ocasional No. 33 Museo Nacional de Historia Natural. Santiago, (1981).
5. Gusinde M., "Plantas medicinales que los indios araucanos recomiendan". Revue Internationale d'Ethnologie et de Linguistique 31, 565 (1936).
6. Ageta H., Iwata K., Tetrahedron Letters (48), 6069-74 (1986).
7. Bohra D.R., Sone S.R., Sharma B.D, Experientia 35, 332-3 (1979). CA. 148.701h (1979).
9. Nung V.N., Bezanger-Beauquesne L., Torck M., Plant Med. Phytother 22, 177-87 (1971).
10. Akabori Y., Bot. Mag. 91, 137-9 (1978). CA. 89, 103770t (1978).
11. Cooper-Driver G., Swain T., Bot. J. Linn Soc. 74, 1-21 (1977). CA. 90, 164.755j (1977).
12. Imperato F., Phytochemistry 21, 2158-9 (1982).
13. Berti G., Bottari F., Marsili A., Lehn J.M., Witz P., Ourisson G., Tetrahedron Letters 1283 (1963).