

UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUCUMAN
FUNDACION MIGUEL LILLO

LILLOA

TOMO XXXIII: 15

P. SEELIGMANN y R. RONCAGLIA - DISTRIBUCION DE BETACIANINAS
EN ESPECIES ARGENTINAS DE CENTROSPERMALES. I.

(págs. 297-304 - 1 fig.)

TUCUMAN
REPUBLICA ARGENTINA

1973

DISTRIBUCION DE BETACIANINAS EN ESPECIES ARGENTINAS DE CENTROSPERMALES. I.

por P. SEELIGMANN y R. RONCAGLIA

SUMMARY

Betacyanins were detected in six species of four Centrospermal families.- The analysis of concentrated extracts from fruits of *Phytolacca bogotensis* seemed particularly interesting. Besides the characteristic betacyanin spots, others which also were reddish-pink, although much weaker, were detected in areas not typical of the former. Such properties as a low R_f in 0.1 M formic acid and their electrophoretic behavior —they run as cations— seem to fit anthocyanins better than betacyanins.

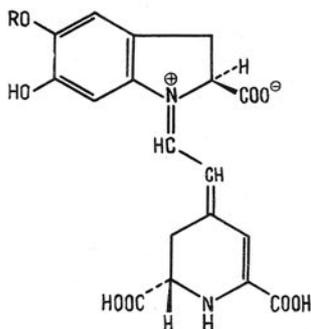
Hace más de una década que la sustitución de las antocianinas por betacianinas en las Centrospermales es un hecho conocido.

En 1955, Reznik (1955) demostró que, exceptuando a las Cariofiláceas, las familias agrupadas en el orden de las Centrospermales, además de tener en común una serie de caracteres morfológicos que justifiquen que se las considere afines entre sí, se distinguen en general también por la presencia de ciertos pigmentos hidrosolubles que hasta el presente no fueron encontrados en el resto del Reino Vegetal.

Cuando Reznik publicó su excelente trabajo, aún se admitía, debido a la escasa evidencia experimental, que las betacianinas eran flavonoides nitro genados. A principios de la década del sesenta, Wyler, Dreiding, Mabry y otros (1962) establecieron la estructura de estos compuestos y comprobaron que se trata de derivados tricarbóxilados del dihidro-indol y la dihidro-piridina unidos por un puente dimetínico (I). Las betacianinas se comportan en medio ácido como aniones, a diferencia de las antocianinas (III) que son flavonoides y que en un medio similar actúan como cationes.

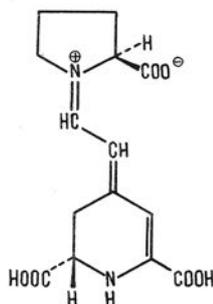
Los mismos autores encontraron, además, que ciertos pigmentos amarillos que acompañan frecuentemente a las betacianinas, poseen una estructura similar a éstas (en lugar del núcleo dihidro-indólico hay un núcleo pirroli dínico) y los denominaron betaxantinas (II). Estos compuestos, al igual

que las betacianinas sólo fueron encontrados hasta ahora en los Centrospermales. Ambos pigmentos pertenecen a una clase de sustancias que Mabry et al. (1968) denominaron betalainas. Cabe agregar finalmente el hecho notable que la sustitución excluyente de antocianinas por betacianinas no implica



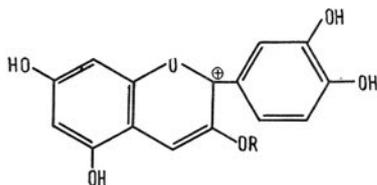
I

R=azúcar: betacianina
R=H: betanidina



II

betaxantina



III

R=azúcar: antocianina
R=H: antocianidina

la ausencia de otros tipos de flavonoides. La presencia de flavonoles y flavonas (éstas, especialmente en estado de C-glicósidos) es común en las Centrospermales.

El reemplazo excluyente de un tipo de pigmento por otro, con máximas de absorción similares en el espectro visible, pero de estructura molecular

muy diferente, en un grupo de familias pertenecientes a un mismo orden, posee indudablemente un significado importante desde el punto de vista filogenético y así lo interpretaron Reznik (1955), Mabry (1962, 1968), Dreiding (1968), Piatelli, Minale (1964) y algunos otros. Por eso es tanto más sorprendente que hasta ahora tan sólo se haya revisado un 2,5% de las 8.000 especies de Centrospermales conocidas.

Nos proponemos iniciar aquí una serie de comunicaciones que tendrán por objeto:

- a) contribuir al conocimiento de la distribución de las betacianinas en las especies argentinas de Centrospermales;
- b) verificar si la sustitución excluyente de las antocianinas por betacianinas se cumple sin excepción, es decir, si no se presentan casos de coexistencia de ambos pigmentos.
- c) la búsqueda de betacianinas en especies pertenecientes a familias no incluidas en las Centrospermales, pero afines a éstas.

Métodos utilizados

a) Extracción. Se utilizó material herborizado fresco. Se extrajeron aproximadamente 5 g de flores o frutos con metanol al 50% durante 24 hs a temperatura ambiente. Se filtró y el filtrado se redujo en evaporador rotatorio. El residuo se redisolvió en unos ml de metanol al 50% y el extracto se utilizó directamente para electroforesis y cromatografía sobre papel.

b) Electroforesis. Se trabajó con un equipo Elomed para electroforesis horizontal. El extracto fue aplicado en forma de manchas de 3 mm de diámetro o de bandas de 15 mm de longitud sobre el centro (punto de partida) de tiras de papel Whatman n° 1 de 29 x 3 cm. Se operó con una sol. 0,1 M de ácido fórmico (pH 2,4) a 450 V (Mabry et al., 1964). Las corridas tuvieron una duración de aproximadamente 6 a 7 horas. Las betacianinas se dirigen hacia el polo positivo, pues a pH 2,4 se comportan como aniones.

c) Cromatografía. Se procedió por el método descendente, utilizando ácido fórmico 0,1 M (Mabry, 1964) y también n-butanol, ácido acético y agua (sistema "BAW" 6:1:2 v/v) y papel Whatman n° 1. Con ácido fórmico las betacianinas se desplazan con relativa rapidez (R_f mayores que 0.50) a diferencia de las antocianinas que se mueven con lentitud. Con el sistema

BAW ocurre a la inversa: las betacianinas prácticamente no se desplazan; las antocianinas, en cambio, se ubican en R_f que varían entre 0.20 y 0.80.

Material estudiado. *Gomphrena martiana* Gillies et Moquin, prov. de Catamarca, ruta 38, camino a La Rioja, R. Roncaglia 66, VI-1971. *Amaranthus retroflexus* L. prov. de Tucumán, dep. de Tafí, Las Tacanas, R. Roncaglia 5, 11-IV-1970. *Chenopodium hircinum* Schrader, prov. de Tucumán, dep. de Tafí, El Mollar, R. Roncaglia 15, 12-IV-1970. *Chenopodium cordobense* Aellen, prov. de Catamarca, alrededores de Andalgalá, R. Roncaglia 31, VI-1970. *Ullucus tuberosus* Cladas, prov. de Jujuy, mercado de S. Salvador de Jujuy, L. Giusti, VI-1970. *Phytolacca bogotensis* Humboldt, Bonpland, Hooker, prov. de Tucumán, dep. de Chicligasta, márgenes del río, camino a la Laguna del Tesoro, R. Roncaglia 28, 10-V-1970; dep. de Tafí, Cerro de San Javier, entre Anta Muerta y Villa Nougues, M. M. Grassi y F. Vervoort, VI-1970.

Discusión de los resultados obtenidos

En todas estas especies se encontraron betacianinas. El análisis se limitó a la detección de las mismas mediante las técnicas descritas, prescindiéndose aquí de la determinación de su estructura.

Las betacianinas existen por lo general como tales, es decir, en estado de glicósidos. Repitiendo las experiencias con un mismo extracto conservado a 4° C durante 2 a 3 días, se observó un incremento del número de manchas, tanto por electroforesis como por cromatografía. Ello se debe probablemente a la hidrólisis parcial espontánea de las betacianinas que dan lugar a las betanidinas (agliconas) respectivas. Estas migran por electroforesis más rápidamente al polo positivo que las betacianinas.

En *Phytolacca bogotensis* se observó, cuando se trabajaba con extractos muy concentrados y recientes de frutos que:

a) por electroforesis, además de por lo menos una betacianina (mancha rosada que migra hacia el ánodo), otra mancha de color similar, aunque mucho menos intenso, se desplazaba hacia el cátodo;

b) por cromatografía de papel con ácido fórmico se separaban dos manchas rosadas: una muy tenue con R_f 0.12 y otra más intensa con R_f 0.71.

En extractos de flores sólo aparecían manchas con características

electroforéticas y cromatográficas de las betacianinas.

Ambos resultados podrían hacer pensar en la coexistencia de betacianinas y antocianinas en la misma planta, tanto más si se acepta la hipótesis de Buxbaum (1961) mencionada por Eckhardt (1964) y posteriormente por Hegnauer (1969), según la cual las Phytolaccaceae pueden ser consideradas como la familia que dio origen a las Centrospermales.

Agradecemos la valiosa y desinteresada colaboración brindada por nuestros colegas del dep. de Botánica de la Fundación - Instituto Miguel Lillo, quienes han coleccionado la mayor parte del material estudiado.

BIBLIOGRAFIA

- BUXBAUM, H. 1961. Beitr. Biol. Pfl. 36: 1.
- ECKHARDT, T. 1964. En A. Engler. Syllabus der Pflanzenfamilien II. Gebr. Bornträger, Berlin, p. 81.
- HEGNAUER, R. 1969. Chemotaxonomie der Pflanzen, V. Birkhäuser Verlag, Basilea, p. 310.
- MABRY, T. J., H. WYLER, G. SASSU, M. MERCIER, J. PARISH y A. S. DREIDING. 1962. Die Struktur des Neobetanidin. Ueber die Konstitution des Randfarbstoffes Betanin.- Helv. min. chim. Acta 45: 640-647.
- MABRY, T. J., A. TAYLOR y B. L. TURNER. 1964. The betacyanins and their distribution.- Phytochemistry 2: 61-64.
- MABRY, T. J. y A. S. DREIDING. 1968. En T. J. Mabry, R. E. Alston y V. C. Runeckles, Recent Advances in Phytochemistry I. Appleton-Century-Crofts, N. York, p. 145.
- PIATELLI, M. y L. MINALE. 1964. Pigments of Centrospermae II. Distribution of betacyanins.- Phytochemistry 3: 547-557.
- REZNIK, H. 1955. Die Pigmente der Centrospermen als systematisches Element.- Z. Botan. 43: 499-530.
- WYLER, H. y A. S. DREIDING. 1961. Ueber Betacyane, die stickstoffhaltigen Farbstoffe der Centrospermen.- Experientia 17: 23-25.