

**CONTINUACIÓN DEL ESTUDIO QUÍMICO DE LOS ACEITES ESENCIALES
DE NEPETAS IBÉRICAS: *NEPETA NEPETELLA* L.
Y *N. AMETHYSTINA* POIRET**

por

ARTURO VELASCO-NEGUERUELA, MARÍA JOSÉ PÉREZ-ALONSO &
ANA BUADES RODRÍGUEZ *

Resumen

VELASCO-NEGUERUELA, A., M.^a J. PÉREZ-ALONSO & A. BUADES RODRÍGUEZ (1990). Continuación del estudio químico de los aceites esenciales de nepetas ibéricas: *Nepeta nepetella* L. y *N. amethystina* Poiret. *Anales Jard. Bot. Madrid* 47(2): 395-400.

Se analiza la composición química de los aceites esenciales procedentes de *Nepeta nepetella* L. y *N. amethystina* Poiret utilizando la cromatografía de gas líquido y espectroscopia de infrarrojo. Todas las especies de *Nepeta* estudiadas producen diastereoisómeros de la nepetalactona. Muchos otros componentes menores han sido identificados en estos aceites esenciales. La esencia de *N. amethystina* se investiga aquí por primera vez.

Palabras clave: *Nepeta*, *Lamiaceae*, nepetalactonas.

Abstract

VELASCO-NEGUERUELA, A., M.^a J. PÉREZ-ALONSO & A. BUADES RODRÍGUEZ (1990). Continuation of study about chemical essential oil of Iberian nepetas: *Nepeta nepetella* L. and *N. amethystina* Poiret. *Anales Jard. Bot. Madrid* 47(2): 395-400 (in Spanish).

The composition of the volatile oils produced by *Nepeta nepetella* L. and *N. amethystina* Poiret was determined using gas chromatography and infrared spectra analysis. All of *Nepeta* species studied produced nepetalactone diastereoisomers. Many minor components were identified in the oils. The essential oil of *N. amethystina* was studied here for the first time.

Key words: *Nepeta*, *Lamiaceae*, nepetalactone diastereoisomers.

INTRODUCCIÓN

Nepeta cataria L., que se conoce en nuestro país con el nombre común de “hierba gatera” (FONT QUER, 1979), debe su atraktividad sobre los felinos a las nepetalactonas. REGNIER & al. (1967), en sus estudios sobre los aceites esenciales de *Nepeta cataria*, *N. cataria* var. *citriodora* (Beck.) Balb. y *N. mussinii* Sprengel, indicaron que las hormigas eran fuertemente repelidas de sus fuentes de alimento naturales por estas esencias y sugirieron que podrían tal vez proteger a las especies de *Nepeta* de los insectos fitófagos. Los componentes biológicamente activos

* Departamento de Biología Vegetal I, Facultad de Biología, Universidad Complutense. 28040 Madrid.

responsables de ese efecto repelente son la nepetalactona y sus diastereoisómeros.

Dado que en nuestra península contamos con un buen número de especies del género *Nepeta* (ÚBERA & VALDÉS, 1983) y que solo se conocen datos químicos (DE PASCUAL TERESA & *al.*, 1986, 1987) referentes a *Nepeta tuberosa* L., *N. tuberosa* subsp. *reticulata* (Desf.) Maire y *N. multibracteata* Desf., iniciamos en dos publicaciones anteriores (VELASCO NEGUERUELA & PÉREZ-ALONSO, 1987; VELASCO NEGUERUELA & *al.*, 1989) el estudio químico de los aceites esenciales de otras especies ibéricas de *Nepeta* para tener un conocimiento más preciso y completo sobre la distribución de las nepetalactonas, monoterpenos ciclopentanoides, de probado interés biológico.

En este trabajo presentamos la composición química de los aceites esenciales de *Nepeta nepetella* subsp. *aragonensis* —la que se reestudia, más a fondo— y de *Nepeta amethystina* —que se estudia por primera vez—, así como una referencia al contenido de *Nepeta nepetella* subsp. *cordifolia* en diastereoisómeros de nepetalactona.

MATERIAL Y MÉTODOS

Nepeta nepetella* subsp. *aragonensis

(1) SEGOVIA: entre Santo Tomé del Puerto y Cantalejo, 30TVL26, 15-VII-1981, P. Bermejo, MAF 233537.

(2) SORIA: cañón del río Lobos, 30TVM9322, 15-VII-1981, A. Buades, MACB 28637.

Nepeta nepetella* subsp. *cordifolia

(3) ZARAGOZA: Calatayud, 30TXL1278, 9-VII-1988, A. Rubio, MACB 28641.

Nepeta amethystina* subsp. *amethystina

(4) ZARAGOZA: Calatayud, 30TXL1278, 9-VII-1988, A. Molina, MACB 28635.

De las muestras (1) y (4) se destilaron las sumidades floridas, hojas y tallos mediante un proceso de cohobación en un aparato de Clevenger convencional. El aceite esencial se recogió sobre xileno y se sometió a cromatografía gas líquido (CGL) y espectroscopía infrarroja (EIR). Rendimiento = 0,05%. Las muestras (2) y (3) proceden de varios pliegos de herbario; la cantidad de esencia obtenida fue tan pequeña que solo nos permitió realizar un ensayo comparativo por CGL.

Los métodos de investigación y las técnicas seguidas son los descritos con detalle en anteriores trabajos (VELASCO NEGUERUELA & PÉREZ-ALONSO, 1983; VELASCO NEGUERUELA & *al.*, 1989; VELASCO NEGUERUELA & PÉREZ-ALONSO, 1987; VELASCO NEGUERUELA & MATA, 1986).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1, donde figura la composición química porcentual de los aceites esenciales de *Nepeta nepetella* subsp. *aragonensis* y *N. amethystina*, indicamos las técnicas utilizadas en la identificación de los componentes, el orden de elución en la columna de silicona OV-1 al 5% y el índice de Kováts para las nepetalactonas, sesquiterpenos y otros compuestos. La identificación se llevó a cabo principalmente mediante la combinación de la CGL con la EIR. También usamos la CGL con los patrones disponibles en el laboratorio, comparando sus tiempos de retención en columnas de varias polaridades (SE-30, OV-1, UCON y CARBOWAX 20 M), así como los índices de Kováts referibles a las *n*-parafinas comparándolos con los de la bibliografía (JENNINGS & SHIBAMOTO, 1980).

Las determinaciones semicuantitativas se han basado en la CGL en la columna de silicona OV-1. Para las nepetalactonas disponíamos también de los espectros de masas reseñados en el trabajo anterior (VELASCO NEGUERUELA & al., 1989).

De estos resultados podemos inferir que las especies de *Nepeta* estudiadas contienen en sus esencias diastereoisómeros de la nepetalactona. En *Nepeta nepetella* subsp. *aragonensis* (1): 4a β ,7 α ,7 α -nepetalactona (NL4, 0,64%), 4 α ,7 α ,7 α -nepetalactona (NL1, 5,05%), 4 α ,7 α ,7 β -nepetalactona (NL2, 8%), 4a β ,7 α ,7 β -nepetalactona (NL3, 4,34%). Además presenta como componente preponderante *t*-carveol (12,95%), así como pequeñas cantidades de otros terpenos, algunos biogénicamente relacionados con los ciclopentanoides como la 5,9-dehidronepetalactona (1,9%) y 3-hidroxi-4 α ,4 α ,7 α ,7 α -dihidronepetalactona (ácido nepetálico). En la muestra (2) se han identificado: α -pineno, *p*-cimeno, trans- β -ocimeno, óxido de linalilo, linalool, terpinen-4-ol, *t*-carveol, β -elemeno, allo-aromadendreno, 5,9-dehidronepetalactona y óxido de cariofileno. Además, hemos podido cuantificar NL2 (28,94%) y NL3 (8,74%).

En *Nepeta nepetella* subsp. *cordifolia* se han identificado: α -pineno, canfeno, sabineno, β -pineno, mirceno, *p*-cimeno, limoneno, 1,8-cineol, γ -terpineno, linalool, alcanfor, *p*-cimen-8-ol, *t*-carveol, β -cariofileno, α -humuleno, 5,9-dehidronepetalactona, α -farneseno y óxido de cariofileno. Además, hemos podido cuantificar NL2 (23,58%) y NL3 (6,46%).

En *Nepeta amethystina*, NL1 (41,87%), NL2 (29,42%), NL3 (1,01%), 5,9-dehidronepetalactona (0,01%) y 3-hidroxi-4 α ,4 α ,7 α ,7 α -dihidronepetalactona (0,19%). Además, un aldehído no identificado de IK 1183 (5,30%).

En trabajos anteriores (VELASCO NEGUERUELA & al., 1989; BICCHI & al., 1984; DE POOTER & al., 1987; DE PASCUAL TERESA & al., 1986, 1987) se señalan diferencias en el contenido de diastereoisómeros de la nepetalactona, las que dependen de la especie estudiada. Según los dos primeros, *Nepeta nepetella* subsp. *aragonensis*, subsp. *nepetella* y *N. cataria* contienen NL1 y NL2 (3,52%-76,5%-90,55%; 57,70%-0,61%-0,50%), y *Nepeta coerulea*, NL1, NL2, NL3 y NL4 (11,90%-21,51%-3,70%-19,31%). Los dos últimos, refiriéndose a *Nepeta nuda* L., citan NL1, NL2, NL3 y NL4 en proporciones variables según las muestras; NL1 y NL2, en *Nepeta tuberosa*, pero acompañados de dehidronepetalactona y ácido nepetálico, y, finalmente, NL3 en *Nepeta multibracteata*.

Podemos concluir que las nepetalactonas son terpenos extendidos, en mayor o menor grado, en el género *Nepeta*. Sin embargo, una síntesis quimiotaxonómica sería, basada en la composición química de los aceites esenciales de este género,

TABLA 1

COMPOSICIÓN PORCENTUAL DE LOS ACEITES ESENCIALES DE *NEPETA NEPETELLA*
SUBSP. *ARAGONENSIS* Y *NEPETA AMETHYSTINA*

Componente	NNA	NAA	Identificación
α -pineno	2,78	0,12	CGL-P
canfeno	0,52	<i>t</i>	CGL-P
sabineno	<i>t</i>	<i>t</i>	CGL-P
β -pineno	2,13	0,78	CGL-P
3-octanona	3,67	0,17	CGL-P
mirceeno	0,97	0,26	CGL-P
α -felandreno	0,20	0,15	CGL-P
<i>p</i> -cimeno	4,27	0,28	CGL-P
1,8-cineol (+ limoneno)	3,50	1,11	CGL-P
cis- β -ocimeno	3,98	0,82	CGL-P
trans- β -ocimeno	4,18	0,73	CGL-P
τ -terpineno	0,53	<i>t</i>	CGL-P
cis-óxido de linalilo (IK = 1068)	2,89	0,13	CGL-IP
trans-óxido de linalilo (IK = 1082)	1,10	0,08	CGL-IP
linalol	1,00	0,78	CGL-P
fenchol	4,00	<i>t</i>	CGL-P
alcanfor	0,23	<i>t</i>	CGL-P
neo-allocimeno	0,38	0,20	CGL-P
isoborneol	0,87	<i>t</i>	CGL-P
borneol	<i>t</i>	<i>t</i>	CGL-P
terpinen-4-ol	0,61	0,19	CGL-P
<i>p</i> -cimen-8-ol	1,80	0,41	CGL-P
aldehído <i>ni</i> (IK = 1183)	<i>t</i>	5,30	
α -terpineol	3,33	<i>t</i>	CGL-P
<i>r</i> -carveol	12,94	0,10	CGL-P
dihidrocarveol	4,60	<i>t</i>	CGL-P
geraniol	0,84	0,15	CGL-P
acetato de linalilo	1,65	<i>t</i>	CGL-P
acetato de bornilo (IK = 1267)	5,31	<i>t</i>	CGL-IP,P
timol (IK = 1270)	<i>t</i>	0,05	CGL-IP,P
M.N.C. (IK = 1275)	<i>t</i>	0,05	CGL-IP,P
NL4 (IK = 1306)	0,64	<i>t</i>	CGL-IP,P,IR,EM
NL1 (IK = 1317)	5,05	41,88	CGL-IP,P,IR,EM
NL2 (IK = 1347)	7,99	39,42	CGL-IP,P,IR,EM
NL3 (IK = 1361)	4,39	1,01	CGL-IP,P,IR,EM
α -copaeno	<i>t</i>	<i>t</i>	CGL-IP
β -bourboneno (IK = 1373)	<i>t</i>	0,72	CGL-IP
β -elemeno (IK = 1392)	1,79	0,52	CGL-IP
β -cariofileno (IK = 1401)	0,51	0,63	CGL-IP,P
α -humuleno (IK = 1434)	0,23	0,82	CGL-IP,P
allo-aromadendreno (IK = 1437)	0,78	<i>t</i>	CGL-IP,P
dehidronepetalactona (IK = 1460)	1,10	<i>t</i>	CGL-IP
germacreno-D (IK = 1469)	0,50	<i>t</i>	CGL-IP
α -elemeno (IK = 1478)	0,23	<i>t</i>	CGL-IP
α -farneseno (IK = 1486)	0,86	<i>t</i>	CGL-IP
δ -cadineno + ácido nepetálico (IK = 1511)	0,48	0,20	CGL-IP

TABLA 1 (Continuación)

Componente	NNA	NAA	Identificación
óxido de cariofileno (IK = 1540)	1,83	1,82	CGL-IK,P
óxido de humuleno (IK = 1583)	0,19	0,34	CGL-IK,P
α -cadinol	<i>t</i>	0,19	CGL-IK
farnesol isómero I	<i>t</i>	<i>t</i>	CGL-P
farnesol isómero II	0,29	<i>t</i>	CGL-P
acetato de farnesilo I	<i>t</i>	<i>t</i>	CGL-P
acetato de farnesilo II	<i>t</i>	<i>t</i>	CGL-P
Total <i>ni</i>	4,86	0,59	

NNA = *Nepeta nepetella* subsp. *aragonensis*; NAA = *Nepeta amethystina* subsp. *amethystina*; M.N.C. = metil-nonil-cetona; NL1 = 4 α ,7 α ,7 α -nepetalactona; NL2 = 4 α ,7 α ,7 β -nepetalactona; NL3 = 4 α ,7 α ,7 β -nepetalactona; NL4 = 4 β ,7 α ,7 α -nepetalactona; *t* = % < 0,05%; IK = índice de Kováts referible a las *n*-parafinas; P = patrón; IR = espectro infrarrojo; EM = espectro de masas; CGL = cromatografía gas líquido.

sería algo prematuro, por la variación tanto en el contenido de diastereoisómeros de la nepetalactona como en sus porcentajes relativos.

Solo en el caso de *Nepeta beltranii*, en la que, según VELASCO NEGUERUELA & PÉREZ-ALONSO (1987), las proporciones de ciclopentanoides son pequeñas [NL1 (0,15 %-0,64 %), NL2 (0,39 %-0,45 %) y NL3 (0,40 %-0,45 %)], todo parece indicar que la biosíntesis de terpenos está dirigida en su mayor parte hacia otros componentes: β -pineno + sabineno (5,63 %-14,65 %), 1,8-cineol (28,39 %-46,74 %), trans-pinocarveol (4,23 %-4,75 %) y espatulenol (4,23 %-4,75 %).

Por último, es interesante destacar la presencia de *t*-carveol en *Nepeta nepetella* subsp. *aragonensis*. Este alcohol monoterpénico no estaba citado en la bibliografía como un componente habitual de las esencias del género *Nepeta*.

AGRADECIMIENTOS

Queremos expresar nuestro agradecimiento a la Dra. Concepción García Vallejo, del INIA, por la ayuda prestada en la separación y realización de los espectros infrarrojos de los componentes mayoritarios; y también a la Dra. Paulina Bermejo, del Departamento de Farmacología de la Facultad de Farmacia de la Universidad Complutense de Madrid, que nos facilitó la muestra de *Nepeta nepetella* subsp. *aragonensis*. Asimismo, al Dr. Molina Maruenda, por habernos colectado la *Nepeta amethystina*.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BICCHI, C., M. MASHALY & P. SANDRA (1984). Constituents of essential oil of *Nepeta nepetella*. *Planta Medica* 50(1): 96-98.
- DE PASCUAL TERESA, J., J. G. URONES, L. SÁNCHEZ MARCOS, J. FERNÁNDEZ FERRERAS, A. M. LITHGOW & P. BASABE BARCALA (1987). Diterpenoids from *Nepeta tuberosa* subsp. *reticulata*. *Phytochemistry* 26(5): 1481-1485.
- DE PASCUAL TERESA, J., G. URONES, P. BASABE BARCALA, L. SÁNCHEZ MARCOS, J. FERNÁNDEZ FERRERAS & A. M. LITHGOW (1986). Componentes de nepetas. *Comunicación 24024-C. Congreso de Química Orgánica*. Santiago de Compostela.

- DE POOTER, H. L., B. NICOLÁS, L. F. DE BUYCK, P. GOETGHEBEUR & N. M. SCHAMP (1987). The essential oil of *Nepeta nuda*. Identification of a new nepetalactone diastereoisomer. *Phytochemistry* 26(8): 2311-2314.
- FONT QUER, P. (1979). *Plantas medicinales. El Dioscórides renovado*. 5.ª ed. Barcelona.
- JENNINGS, W. & T. SHIBAMOTO (1980). *Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by capillary gas chromatography*. Londres.
- REGNIER, F. E., E. J. EISENBRAUN & G. R. WALLER (1967). Nepetalactona and epinepetalactona from *Nepeta cataria*. *Phytochemistry* 6: 1271-1280.
- REGNIER, F. E., G. R. WALLER & J. E. EISENBRAUN (1967). Studies on the composition of the essential oils of three *Nepeta* species. *Phytochemistry* 6: 1281-1289.
- ÚBERA, J. L. & B. VALDÉS (1983). Revisión del género *Nepeta* L. en la Península Ibérica. *Lagascalia* 12(1): 3-80.
- VELASCO NEGUERUELA, A. & M. MATA (1986). The volatile oil of *Ziziphora hispanica* L. *Flavour & Fragrance Journal* 1: 111-113.
- VELASCO NEGUERUELA, A., M. MATA, P. BERMEJO & M. J. PÉREZ-ALONSO (1989). Composición de los aceites esenciales de *Nepeta nepetella* subsp. *aragonensis*, *N. coerulea* subsp. *coerulea* y *N. cataria*. *Giorn. Bot. Ital.* 122(5/6): 295-302.
- VELASCO NEGUERUELA, A. & M. J. PÉREZ-ALONSO (1983). Estudio químico del aceite esencial de diversas *Saturejae* ibéricas. *Anales Jard. Bot. Madrid* 40(1): 107-118.
- VELASCO NEGUERUELA, A. & M. J. PÉREZ-ALONSO (1987). Essential oil analysis of *Nepeta beltranii* Pau. *II Jornadas de Plantas Aromáticas y Aceites Esenciales*. Lisboa.

Aceptado para publicación: 19-IX-1989