

Tesis de Posgrado

Quimiotaxonomía en el género Oxalis

Carmona, Claudia S.

1988

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias
Biológicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Carmona, Claudia S.. (1988). Quimiotaxonomía en el género Oxalis. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2142_Carmona.pdf

Cita tipo Chicago:

Carmona, Claudia S.. "Quimiotaxonomía en el género Oxalis". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1988.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2142_Carmona.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

República N.º 2142
Tesis
2142
y2

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

TITULO

QUIMIOTAXONOMIA EN EL GENERO OXALIS

AUTOR: Claudia S. Carmona

DIRECTOR: María A. Del Pero de Martínez

LUGAR DE TRABAJO: Centro de Estudios Farmacológicos y de
Principios Naturales. Serrano 665,
Capital Federal.

Tesis presentada para optar por el título de
Doctor en Ciencias Biológicas

2.142
Ej. 2

-Septiembre-
1988

AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar mi agradecimiento a la Dra María A. Del Pero de Martínez, por su constante ayuda e interés en mi formación científica y dirección de esta Tesis. Al Dr. Arturo Martínez, por la lectura crítica del manuscrito, sugerencias y su continuo entusiasmo. Al Dr. De Azkue por haberme facilitado material, por su estímulo y por sus consejos que aportaron a este trabajo. Al Lic. Jorge Dubcovsky por su ayuda en el análisis estadístico de los datos. A la Sra. Norma Basualdo, quien ha mecanografiado este manuscrito, además de su constante apoyo humano. A la Srta. María del Valle Abraham quien ayudó en la preparación de tablas, lista de material vegetal y de bibliografía.

También quiero hacer llegar mi agradecimiento a todos mis compañeros del Centro de Estudios Farmacológicos y de Principios Naturales, quienes me han acompañado con constante interés y entusiasmo en el desarrollo de esta tesis.

A mis padres

INDICE

	Pag.
CAPITULO 1 : INTRODUCCION	1
1.1. : Generalidades sobre Quimiosistemática	1
1.2. : Generalidades sobre Flavonoides	7
1.2.1. : Flavonoides como Marcadores Taxonómicos	15
1.2.2. : Flavonoides en Interpretaciones Filogenéticas. Tendencias generales	18
1.3. : Generalidades sobre la familia Oxalidaceae y el gé nero <u>Oxalis</u>	24
1.4. : Objetivos	28
CAPITULO 2 : MATERIALES Y METODOS	30
2.1. : Materiales	30
2.1.1. : Material Vegetal	30
2.1.2. : Materiales de Laboratorio	30
2.2. : Métodos Generales	31
2.2.1. : Técnicas Generales de Aislación	31
2.2.2. : Extracción e Investigación de los flavonoides en Extractos Completos	32
2.2.3. : Aislación y Purificación de Glicósidos	32
2.2.4. : Identificación de los Glicósidos Purificados	33
2.2.4.1. : Por Cromatografía	33
2.2.4.2. : Por espectrofotometría	34
2.2.5. : Identificación de Agliconas	37
2.2.6. : Identificación de Azúcares	37
2.2.7. : Técnicas Numéricas	38

	Pag.
CAPITULO 3 : QUIMIOSISTEMATICA EN <u>OXALIS</u>	41
3.1. : Especies Arbustivas	42
3.1.1. : Sección Thamnoxys	43
3.1.1.1. : Generalidades	43
3.1.1.2. : Flavonoides entre especies	44
3.1.2. : Sección Heterophyllum	73
3.1.3. : Sección Holophyllum	75
3.1.4. : Sección Monoxalis	75
3.1.5. : Sección Myriophyllum	77
3.1.6. : Discusión	79
3.2. : Especies Herbaceas	83
3.2.1. : Especies herbaceas bulbosas	83
3.2.1.1. : Sección Jonoxalis	83
3.2.1.2. : Sección Polyoxalis	86
3.2.1.3. : Discusión	86
3.2.2. : Especies Herbaceas Caulescentes	87
3.2.2.1. : Sección Carnosa	88
3.2.2.2. : Sección Clematodes	90
3.2.2.3. : Sección Corniculatae	93
3.2.2.4. : Sección Ortgiesii	93
3.2.2.5. : Secciones Alpineae, Berteroanae, Capillares, Laxae y Roseae	96
3.2.2.5.1. : Sección Alpineae	96
3.2.2.5.2. : Sección Berteroanae	97
3.2.2.5.3. : Sección Capillares	97

	Pag.
3.2.2.5.4. : Sección Laxae 	99
3.2.2.5.5. : Sección Roseae 	99
3.2.2.6. : Especies afines a <u>O. corniculata</u>	99
3.2.2.7. : Especies afines a <u>O. tuberosa</u>	101
3.2.2.8. : Discusión 	106
CAPITULO 4 : DISCUSION GENERAL 	109
ANEXO : Material Vegetal 	115
BIBLIOGRAFIA 	127

CAPITULO 1

INTRODUCCION

1.1. Generalidades sobre Quimiosistemática.

La inquietud por clasificar las plantas es inherente al comportamiento humano. Debido a los distintos usos de las plantas locales, el principal interés botánico en los primeros tiempos fue separar las plantas según sus propiedades comestibles, medicinales o tóxicas. Estas propiedades reflejan una diferente constitución química que sirvió de base para numerosas clasificaciones. Ya a fines del siglo XVII Petiver (Smith, 1976) publicó un esquema mostrando correlaciones entre las propiedades medicinales y ciertas agrupaciones morfológicas. La hipótesis de este autor era que plantas morfológicamente similares producen constituyentes químicos con efectos terapéuticos similares.

Desde entonces los intentos clasificatorios utilizando las características químicas de las plantas fueron en aumento, aunque el significado de estas correlaciones no apreciado hasta más adelante.

Recién en el siglo XIX los químicos comenzaron a caracterizar los componentes de las plantas y a investigar su distribución en las

distintas especies. En un comienzo los resultados fueron incompletos y poco atractivos pero después de las publicaciones de Darwin sobre el origen de las especies, los taxónomos comprendieron el mérito de un aporte químico a la taxonomía. La aceptación del concepto de evolución por selección natural y del ancestro común para organismos similares, ya aplicados para explicar correlaciones de caracteres morfológicos y anatómicos, se extendió también a los caracteres químicos. Por lo tanto, la idea que el contenido químico de las plantas podría ser de valor no sólo como fuente de información para la clasificación sino también para el entendimiento de la evolución de los organismos, ya que se encontraba bien establecida a fines del siglo XIX (Abbot, 1886).

A comienzos de este siglo la acumulación de datos ya era grande pero todavía se pensaba en el potencial farmacológico de los compuestos descubiertos. El interés por las investigaciones sistemáticas fue creciendo y las diferencias y similitudes entre especies se establecían principalmente con técnicas inmunológicas (Ferguson, 1980). Recién con el desarrollo de nuevos métodos analíticos relativamente rápidos y simples (cromatografía, electroforesis), se comenzaron a estudiar más intensamente los compuestos químicos, como una forma de contribución a la sistemática de las plantas.

Los caracteres químicos al igual que los morfológicos están determinados genéticamente y por consiguiente constituyen una valiosa fuente de información, no sólo para mejorar la clasificación de las especies sino también para interpretar sus relaciones filogenéticas. Así surgió de un modo formal, una nueva disciplina: quimiosistemática o sistemática bioquímica (Alston, 1966). Esta nueva disciplina colabora en la ampliación

del concepto de sistemática que implica el conocimiento de la diversidad de los organismos y las relaciones existentes entre ellos.

La quimiosistemática utiliza macromoléculas, en especial proteínas, o micromoléculas, principalmente compuestos secundarios como alcaloides, terpenos, aminoácidos, flavonoides etc. según el tipo de desiciones taxonómicas que se involucre. Si se utilizan macromoléculas, se examinan los productos primarios del DNA y así, cambios en los aminoácidos dentro de las proteínas, reflejan cambios en las secuencias de las proteínas, especialmente las que involucran el citocromo C, brindan una valiosa información acerca de las relaciones y filogenia en los niveles taxonómicos superiores como familia, ordenes y clases (Ferguson, 1980; Seigler, 1981).

También los estudios químicos sobre compuestos secundarios probaron que éstos son muy útiles para resolver problemas de especiación y evolución. En contraste con los estudios de proteínas, ellos se aplican mejor en categorías taxonómicas inferiores, tanto a nivel de especies (infra e interespecíficos) como a nivel de géneros. Sin embargo hay ejemplos de aplicaciones en categorías superiores (familias y órdenes) donde han sido árbitros para comparar las distintas clasificaciones dadas por Engler, Hutchinson, Takhtajan, Cronquist etc. (Kubitzki, 1984; Harborne, 1980; Seigler, 1981).

Cualquiera sea el grupo de compuestos elegido, la información química puede presentarse de diferentes maneras. El modo más sencillo sería la presencia o ausencia de un determinado carácter, pero, en general, la información química es más compleja y resulta de las distintas combinaciones en que se encuentran los diferentes compuestos. Más raramente la información química es cuantitativa (Smith, 1980). Sobre este aspecto se han

sugerido diferentes opiniones. El criterio aplicado por Hegnauer (1969), por ejemplo se basa en la concentración en que un compuesto secundario se acumula en la planta. Pero las técnicas microanalíticas reflejan que estas sustancias están muy distribuidas y en bajas concentraciones y sólo se acumulan en grandes cantidades en casos muy aislados. Si se lleva a cabo un procedimiento analítico muy sensitivo se encontrará que las especies más cercanas no difieren en la presencia/ausencia de un compuesto individual sino en sus relaciones cuantitativas (Grob and Matile, 1980) mientras que taxas mayores tienden a diferir en distintos tipos de compuestos secundarios.

Gottlieb (1982) intenta clasificar el Reino Vegetal en general considerando la diversificación biosintética. Con este criterio no interesa ni la presencia/ausencia, ni la cantidad de un determinado compuesto, sólo importa la diversificación de un grupo biogénico dentro del taxón (Kubitzki, 1984). Es necesario conocer el camino biosintético para luego determinar en qué momento ocurrió la divergencia y qué cambios subsiguientes ocurrieron (Kubitzki, 1984; Gottlieb, 1982).

En todos estos estudios es importante tener en cuenta además que aunque la evolución de los caracteres morfológicos y químicos debe estar relacionada, la presión de selección no necesariamente es la misma en la expresión genética de ambos tipos de caracteres. Por lo tanto, es necesario tratar de relacionar los datos químicos con los obtenidos de otras observaciones en el campo de la morfología, anatomía, citología, etc., de manera de lograr una sinopsis satisfactoria de las relaciones taxonómicas. (Dahlgren, 1981; Kubitzki, 1984). Un reciente ejemplo de esta complementación de datos es un estudio realizado en Silene pratensis (Mas-

tenbroek y Van Brederode, 1986). En esta publicación se resumen datos obtenidos de estudios morfológicos (hojas, semillas, polen, etc.), genéticos, bioquímicos, habitats y distribución geográfica.

Cuando los fitoquímicos comparaban los compuestos en distintos ejemplares de plantas encontraban variaciones difíciles de explicar. Más tarde se realizaron estudios sobre estas variaciones y se encontró que los compuestos secundarios reflejan la expresión de las enzimas y que varían de órgano y de planta en planta dentro de una población. Esta variación química a nivel poblacional siempre debe tenerse en cuenta para los trabajos quimiosistemáticos.

En general la variabilidad de un carácter químico reflejará al menos estos efectos:

- 1) Diferencias de desarrollo entre órganos u organismos en estudio.
- 2) Condiciones ambientales que prevalecen en el sitio o lugar de donde provienen las muestras.
- 3) Diferencias genéticas entre individuos y poblaciones estudiadas.
- 4) Dificultades en las técnicas de muestreo.
- 5) Dificultades en las técnicas de extracción y análisis.

A nivel infraespecífico la mayoría de los patrones de variación se correlacionan con los patrones o gradientes ecológicos o geográficos. Los factores que afectan estos patrones incluyen: tamaño de la población ambiental; rutas de migración; variación y selección, y mecanismos reproductivos.

Las variaciones químicas debido a patrones ambientales han sido tratadas por Tetenyi (1970); Seigler (1981); Harborne (1982); Froemel y Col. (1985); Hall y Langenheim (1987), mientras que la herencia de los com

puestos químicos ha sido analizada por Levy Morris (1976); Smith (1976); Harborne y Col. (1975); Del Pero y Swain (1977); Crawford y Levy (1978); Griffiths y Welch (1982). En una reciente publicación Bohm (1987) realiza una revisión del tema.

De modo que los compuestos secundarios están afectados por factores genéticos y ambientales. Cada individuo posee la habilidad de responder a su ambiente, pero esta variación se mantiene dentro de los límites establecidos genéticamente (Stebbins, 1974). Bell (1980) sugiere que no hay razón para suponer que los metabolitos secundarios de una planta estén menos sujetos a la presión de selección que su morfología o fisiología. Algunos caracteres no cambian en relación al ambiente, otros lo hacen radicalmente y son retenidos por la planta por selección directa, si confiere ventaja, o como efecto secundario de la selección de otros caracteres ventajosos para el organismo (Davis y Heywood, 1963).

Los patrones de distribución de los compuestos secundarios están relacionados con las funciones que cumplen en la planta como por ejemplo: atracción, repelencia, almacenamiento de energía y nutrición (Mc Clure, 1975; Levin, 1971; Harborne, 1977a). Por esto los compuestos encontrados en la raíz son distintos que los encontrados en el leño. También hay ejemplos en donde las flores y frutos están protegidos por la acumulación de sustancias que son venenosas, sin embargo estos compuestos tienen otras funciones en otras partes de la planta (Seigler and Price, 1976; Seigler, 1981; Swain, 1976).

De todos los compuestos secundarios los flavonoides son los que más se han utilizado con fines taxonómicos ya que están muy bien distribuidos, se identifican fácilmente, son estables y además tienen Patro-

nes de herencia relativamente sencillos (Harborne y Col., 1975; Swain, 1976). Sobre este tema Alston y Turner demostraron que en general los híbridos poseen patrones cromatográficos que son la combinación de los progenitores con manchas que pueden ser propias de la nueva entidad. Esto resultó de gran ayuda para los estudios de hibridación e introgresión. (Harborne y Turner, 1984; Bohm, 1987).

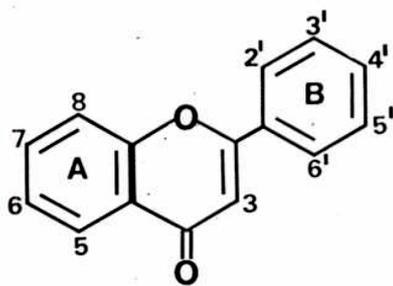
1.2. Generalidades sobre flavonoides.

Los flavonoides son productos naturales que integran el grupo de los compuestos fenólicos. Están muy bien distribuidos en el Reino Vegetal y se estima que alrededor del 2% del carbón fotosintetizado se convierte en estos compuestos secundarios (Markham, 1982).

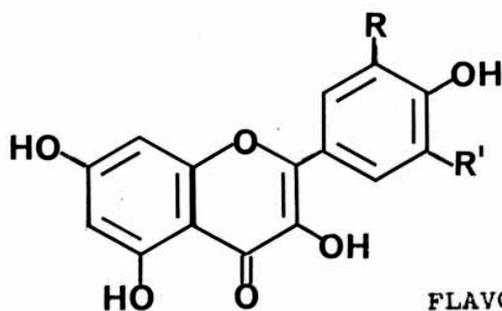
Se los encuentra en hojas, pétalos y en otros órganos como frutos, raíces y sépalos (Harborne, 1977a, presentando gran diversidad estructural. La estructura básica está formada por quince átomos de carbono y están configurados en dos anillos aromáticos unidos a tres átomos de carbono que pueden formar o no un tercer anillo (C6-C3-C6). Los anillos se denominan A, B y C y los carbonos individuales se identifican numerados en el anillo A y C y con números primados para el anillo B (Markham, 1982). (Figura 1a).

Los anillos A y B tienen diferente origen biosintético. El anillo A es formado por la condensación de tres unidades de ácido acético, el anillo central y los tres átomos del anillo B derivan de la ruta biosintética de ácido shiquímico o de la fenilalanina (Figura 2).

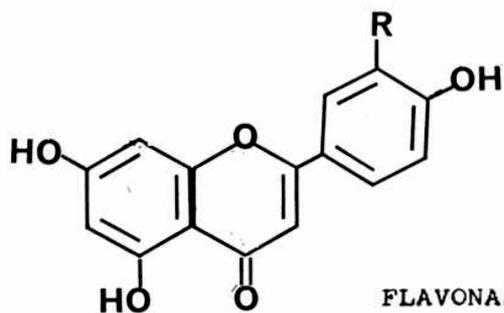
Figura 1a. Estructuras básicas de algunos flavonoides.



ESTRUCTURA BASICA

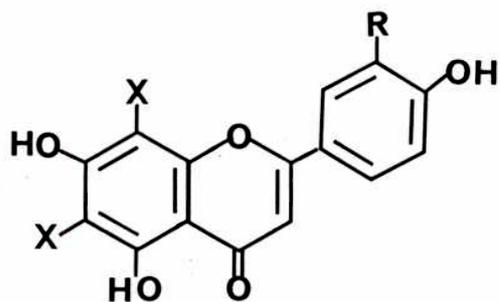


FLAVONOLES (1) Kaempferol $R = R' = H$
 (2) Quercetina $R = OH; R' = H$
 (3) Miricetina $R = R' = OH$

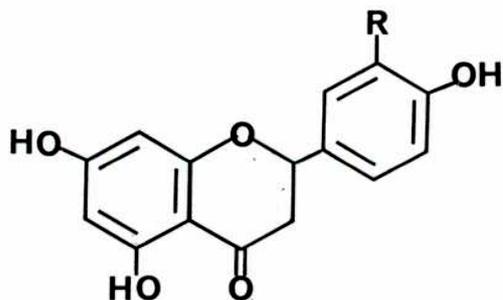


FLAVONAS (4) Apigenina $R = H$
 (5) Luteolina $R = OH$

Figura 1b. Estructuras básicas de algunos flavonoides.



- GLICOFLAVONAS (6) Vitexina R=X'=H; X=Glucosa
 (7) Orientina R=OH; X'=H; X=Glucosa
 (8) Isovitexina R=X=H; X'=Glucosa
 (9) Isoorientina R=OH; X=H; X'=Glucosa



- FLAVANONAS (10) Naringenina R=H
 (11) Eriodictiol R=OH

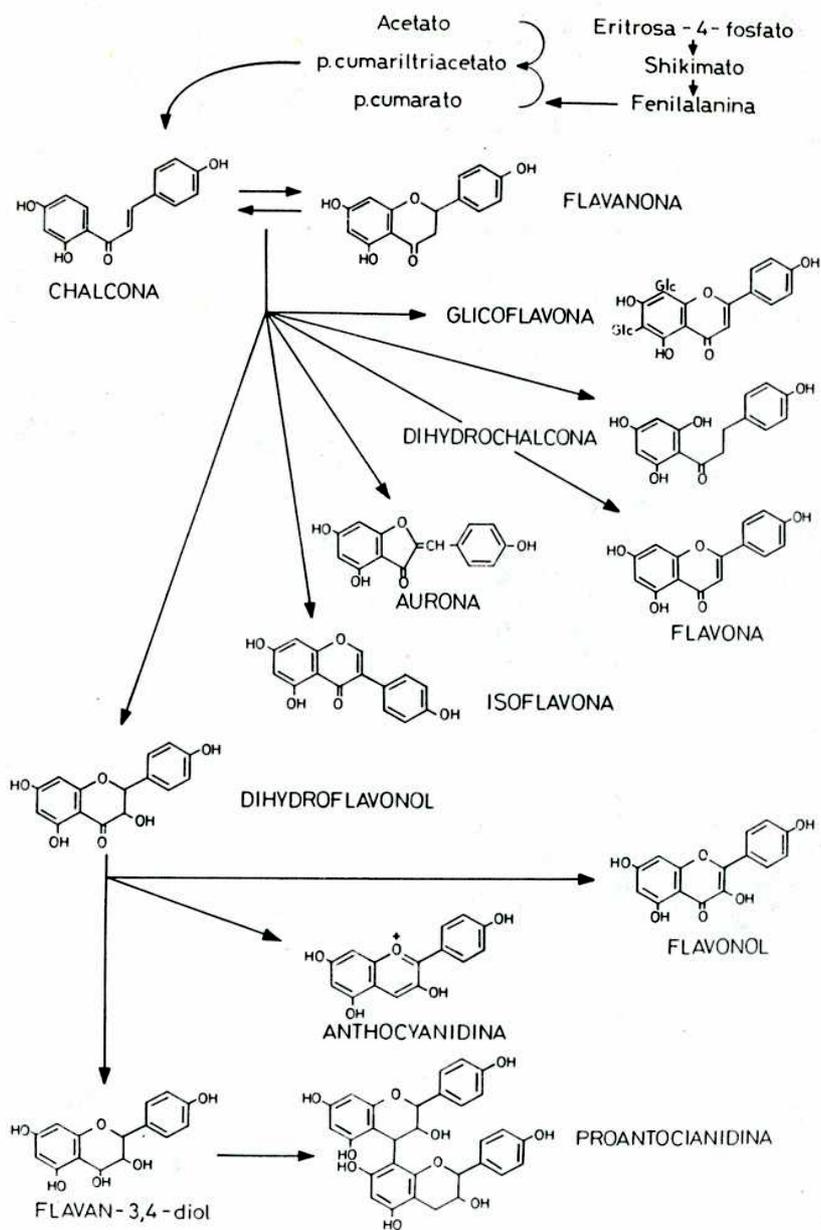


Figura 2. Biosíntesis de Flavonoides.

El primer tipo de flavonoide que se forma es la Chalcona (Markham, 1982) y todas las otras clases de flavonoides como los flavonoles, flavonas, antocianinas y otras menos comunes como flavanonas, flavanones, auronas e isoflavonas se forman principalmente por los distintos niveles de oxidación en el anillo central (Figura 2). Además cada una de las distintas clases de flavonoides a su vez presentan variaciones debido a los distintos patrones de hidroxilación, o metilación y glicosilación (Harborne, 1977b.)

Dentro de los flavonoides, los flavonoles son los compuestos más ampliamente distribuidos. Las estructuras más comunes son: Kaempferol (1), Quercetina (2) y Miricetina (3), (Figura 1a).

Las flavonas están muy distribuidas, se distinguen de los flavonoles por la ausencia del grupo oxhidrilo (OH) en la posición 3. Las más comunes son Apigenina (4) y Luteolina (5), (Figura 1a).

Las glicoflavonas es un grupo distinto, son flavonas en donde el azúcar se une mediante la unión C-C, directamente al anillo A. Esta unión ocurre en la posición 6 u 8. Se caracterizan porque son resistentes a las hidrólisis ácidas comunes y se comportan como agliconas. Las cuatro estructuras básicas son: Vitexina (6), Orientina (7), Isovitexina (8), Isoorientina (9).

Las antocianinas son compuestos fenólicos muy interesantes ya que intervienen en los procesos de la polinización. Se las encuentra en flores y frutos. Presentan la estructura de $C_6-C_3-C_6$ en donde el C_3 queda cargado como catión. (Figura 2). El color de las antocianinas varían con el ph, son rojos en medio ácido y azul en medio alcalino.

Las proantocianinas están ampliamente distribuidas, son una

clase de flavonoide oligomérico o polimérico que se distingue por la producción de antocianinas, generalmente cianidín o delphinidín, en las hidrólisis ácidas (Harborne, 1981).

Otros flavonoides menos distribuidos son las flavanonas, flavanonoles, isoflavonas, chalconas, dihidrochalconas y auronas. (Figura 2).

Las flavanonas difieren de las flavonas por la ausencia de la doble ligadura en el anillo C. Están muy restringidas en su distribución y las más comunes son Naringenín (10) y Eriodictyol (11). (Figura 1b).

Los flavanonoles o dihidroflavonoles producen flavonoles, difieren de estos por la ausencia de la doble ligadura en el anillo C entre el C_2 y C_3 . Estos compuestos se encuentran asociados a taninos en el leño de diferentes especies.

Las isoflavonas, las chalconas, dihidrochalconas y auronas, son compuestos fenólicos con estructura $C_6-C_3-C_6$ pero en donde el C_3 puede estar como heterociclo o cerrarse en un ciclo pentacíclico, como por ejemplo en las auronas.

Las isoflavonas son isómeros de las flavonas, el anillo B se unen mediante el C_3 en la posición 2. Están menos difundidas que las flavonas y caracterizan a la subfamilia Leguminosae. (Figura 2).

Las chalconas y auronas son los pigmentos amarillos que cambian al rojo-naranja en presencia de vapores de amoníaco. (Figura 2).

Excepto en algunos casos los flavonoides se encuentran en las plantas como glicósidos.

Los azúcares que se unen a las moléculas de los flavonoides

son generalmente aldosas, D-glucosa es la más común, pero además de azúcares simples, también disacáridos y trisacáridos pueden incluirse en la estructura glicósídica. Así el tipo de azúcar, número de moléculas de azúcar y la posición, proporcionan una gran fuente de variación en una misma aglicona (Riberau-Gayon, 1972).

Otra variación está dada por la manera en que el azúcar se une al flavonoide, una molécula de azúcar puede unirse al esqueleto de carbono mediante el oxígeno del grupo oxhidrilo, a esto se lo llama O-glicosilación pero también el azúcar puede unirse directamente al núcleo del benceno por la unión C-C, estos glicósidos se denominan C-glicósidos, son resistentes a las hidrólisis ácidas comunes. (Figura 1b).

El efecto de glicosilación le proporciona al flavonoide una mayor solubilidad y esto hace que ciertas fracciones de ellos puedan transportarse desde los plastidios, donde se sintetizan, hasta las vacuolas donde se acumulan (Wagner, 1982).

En general los flavonoides no se translocan a través de la planta, se acumulan en el tejido que se sintetizan. Por consiguiente cada órgano posee un contenido de flavonoides distinto. (Harborne y Col. 1975).

En cuanto a sus funciones, durante muchos años los flavonoides se consideraban como productos inertes del metabolismo. Actualmente si bien no se conoce el rol "per se" de los flavonoides en las plantas, hay numerosos estudios que muestran su importancia en ciertos procesos metabólicos. También en los últimos años se obtuvieron evidencias de la significativa actividad biológica de algunas estructuras (Harborne, 1982).

Son múltiples las funciones que pueden tener los flavonoides dada la diversidad de estructuras teniendo en cuenta que cambios en el

patrón de hidroxilación de la molécula produce notables cambios en las propiedades y por consiguiente en sus funciones. Además la variable distribución de los compuestos fenólicos dentro y entre las distintas familias hace casi imposible asignar un simple rol fisiológico. (Rhodes, 1985).

Una de las funciones más importantes de estos compuestos es dar color a flores con el propósito de atraer insectos y animales, los cuales intervendrán en el mecanismo de polinización y dispersión de semillas. (Harborne, 1982).

Otros estudios muestran la importancia de los flavonoides como reguladores del mecanismo y como filtros de luz (Mc Clure, 1975; 1979; Harborne, 1980). También se observó su efecto en el crecimiento de las plantas (Harborne y Col. 1975; Stenlid, 1976). Más recientemente se encontró que los flavonoides intervienen en el proceso respiratorio (Muzafarov y Col. 1980).

En los últimos años se ha dado mucha importancia al efecto de los flavonoides en la interacción planta-insecto. Muchos autores, Swain, 1977; Bell, 1980; Harborne, 1982, argumentan que los productos secundarios son importantes factores de interacción entre la planta y el ambiente y deben ser analizados con relación a los organismos del habitat.

Probablemente el grupo más importante de los flavonoides como determinante de esta interacción son las proantocianinas (Figura 2), que con su sabor astringente y con su labilidad de reducir el valor nutritivo de las proteínas, pueden haber surgido en las angiospermas leñosas como protección al ataque de los insectos y herbívoros. (Harborne, 1977 a, 1982). También en el campo de la ecología, hay evidencias de la acción de los flavonoides como mecanismos bioquímicos de defensa (Friend, 1979, 1985; Harborne,

1985).

En cuanto a la actividad biológica de estas estructuras desde el descubrimiento del efecto antihemorrágico de la rutina en 1936, se ha encontrado su actividad en otros aspectos circulatorios. Además, algunos son efectivos contra tumores cancerígenos, o son antivirósicos (Wagner, H., 1985).

1.2.1. Flavonoides como marcadores Taxonómicos.

A pesar que en la última década se ha observado un incremento del interés por las investigaciones dedicadas a estas diversas funciones, los estudios de los flavonoides como fuentes de información sistemática y evolutiva son los más difundidos. Esto refleja en las recientes revisiones del tema que muestran la importancia de continuar con los mismos. (Harborne y Mabry, 1982; Swain, 1985; Gornall y Bohm, 1978; Young, 1981; Giannasi, 1986).

Por otro lado, aunque los estudios realizados son numerosos, la aplicación de los flavonoides en sistemática es aún severamente limitada ya que la mayoría de las familias no ha sido todavía examinadas y las que fueron estudiadas necesitan ampliar el muestreo de especies.

Los flavonoides han ayudado a confirmar clasificaciones ya existentes, otras han sido árbitros imparciales entre distintos criterios de clasificación y otras veces han contribuido a una clasificación cuando las características químicas no se correlacionan con las características morfológicas (Payne, 1976; Payne y Col., 1973).

En general los caracteres químicos se correlacionan con caracteres morfológicos y/o biológicos, y proveen una valiosa información complementaria a cerca de las agrupaciones dentro de los sistemas taxonómicos, sin alterar mayormente los esquemas.

Correlaciones de este tipo se han encontrado por ejemplo en la familia Plumbaginaceae, donde los flavonoides se correlacionan con la morfología del polen y la división de las tribus (Harborne, 1967). También un estudio realizado en tres géneros de helechos, mostró correlación de los flavonoides con la morfología de las esporas. (Giannasi, 1980).

Son muchos los estudios referidos a las decisiones taxonómicas. A nivel específico se ha dado mucho énfasis a las variaciones intra e interespecíficas. Estas diferencias pueden tener diversos orígenes (Seigler 1981).

Son frecuentes las variaciones de flavonoides relacionados con distribución geográfica (Mabry, 1972; Fröest y Col, 1977; Del Pero Martínez, 1984; Koltermann y Col., 1984; Meares, 1980). En otros casos los flavonoides varían asociados a cambios genéticos como hibridaciones o modificación del nivel de ploidía (Moore y Col, 1970; Wolf y Dendford, 1984; Crawford, 1972; Bohm, 1987).

Las contribuciones a nivel interespecífico son también numerosas y en muchos grupos han sido de gran utilidad en la delimitación de especies cuya identidad era discutida como ocurre en Rorippa (Carmona y Del Pero Martínez, 1985) y en Chenopodium fremontii (Crawford y Mabry, 1978).

A nivel de género los flavonoides han ayudado a ubicar géneros anómalos dentro de determinadas familias. Por ejemplo existen dificultades para ubicar géneros en la familia Molluginaceae, Aizoaceae o Phyto-

laccaceae. Sin embargo estudios químicos revelaron que la familia Molluginaceae contiene antocianas mientras que las otras dos tienen Betacianinas (Ehrendorfer, 1976; Harborne, 1984).

Un ejemplo de los flavonoides aplicados a nivel familia es el realizado por Young (1976), en la familia Julianaceae. Los datos de flavonoides apoyaron las observaciones anatómicas del leño y la familia Anacardiaceae. Esta decisión fue aceptada por Thorne (1981) en su última revisión de la clasificación de Angiospermas (Harborne, 1984). Otro ejemplo interesante que muestra la utilidad de los flavonoides en la interpretación de relaciones intra e interfamilia es la pequeña familia de plantas acuáticas las Menyanthaceae (Bohm y Col, 1986).

También se ha considerado la distribución de los flavonoides a niveles superiores entre las angiospermas (Harborne, 1977 a,b; Gornall y Col., 1979; Young, 1981). Se analiza la distribución de Delfinidina; Cianidina-pelargonidina; O-metilados de Antocianas; 3 Deoxiantocianinas; Miricetina; Luteolina; Apigenina; Tricina etc. y es realmente sorprendente la aparición esporádica de éste o aquel flavonoide entre las angiospermas y la restricción de algunos a determinadas familias.

Los flavonoides pueden variar muy drásticamente en los niveles más bajos entre especies o aún en la misma especie, por consiguiente son pocas las generalidades taxonómicas que pueden establecerse cuando se estudia la distribución de los flavonoides en las angiospermas (Gornall y Col. 1979). Sin embargo se reconocen tendencias generales que han sido expuestas en diferentes publicaciones (Harborne, 1977b, 1984; Harborne y Turner, 1984; Gornall y Col., 1978).

Existen tres criterios utilizados en quimiosistemática de

flavonoides: 1) el que considera presencia/ausencia de un compuesto; 2) el que considera la acumulación y 3) el de diversificación biosintética, De este modo la ocurrencia de los flavonoides puede ser analizada en tres niveles: comparando clases de compuestos en conjunto (Flavonas, Flavonoles, C-glicósidos etc.); la presencia de un determinado compuesto en particular o bien las distintas modificaciones estructurales (6-OH, 3 CH₃, etc.).

1.2.2. Flavonoides en interpretaciones filogenéticas. Tendencias generales.

A medida que los flavonoides se utilizaban en un sentido puramente fenético, muchos investigadores trataron de ubicarlos en secuencias filogenéticas (Harborne, 1967, 1972, 1977b, Swain, 1975; Gornal y Bohm 1978; Crawford, 1978; Bate-Smith, 1973).

Este interés se intensificó hasta tal punto que la reconstrucción filogenética es para muchos una parte necesaria en las investigaciones sistemáticas.

Existe una tendencia evolutiva general de complejidad creciente en los flavonoides desde las algas a las angiospermas (Harborne, 1967; Swain, 1975). Sin embargo este criterio resultó conflictivo a veces dentro de las angiospermas (Gornall y Col., 1978).

Harborne (1967, 1972, 1977 b) y Swain (1975) proponen un esquema de evolución de los caracteres químicos asignándoles estado de primitivo o avanzado dentro de las angiospermas.

Este esquema (Tabla 1) se basa en la tendencia evolutiva hacia una reducción de la estructura que va en sentido inverso al camino bio

Tabla 1. Esquema de evolución de flavonoides en las Angiospermas.Según Harborne (1977 b) y Swain (1975).

<u>Carácter</u>	<u>Estado primitivo</u>	<u>Estado avanzado</u>
Antocianas en pétalos	Cyanidina	Delphinidina o Pelargonidina
	3-deoxigenación	3-oxigenación
	3-oxigenación	3-deoxigenación
	O-metilación ausente	O-metilación presente
	O-acilación ausente	O-acilación presente
	Glicosilación simple	Glicosilación compleja
Proantocianas en hojas	presentes	ausentes
Flavonol-Flavonas en hojas	flavonoles incluido Miricetina	Quercetina y Kaempferol solamente
	Flavonas ausentes	Flavonas presentes
	O-metilación ausente	O-metilación presente
	Glicosilación simple	Glicosilación compleja
Hidroxilación extra en el anillo	ausentes	presentes
...si ocurre	en la posición 8	en la posición 6
2' Oxigenación	ausente	presente
C-glicosilación en hojas	presente	ausente
Biflavonoles en hojas	presente	ausente
Flavanonas	presentes	ausentes
Pigmentos amarillos en las flores	Chalconas	Chalconas y Auronas
C-acilación	presente	ausente

sintético. Esto implica pérdidas de proantocianas, reducción en la hidroxilación del anillo B y finalmente pérdida de flavonoles quedando las flavonas y sus derivados.

Bate-Smith (1962) fue el primero en sugerir que las proantocianas están casi siempre restringidas a las hojas de plantas leñosas y raramente aparecen en hojas de plantas herbáceas.

La tendencia a la reducción en la estructura se observó en distintos niveles taxonómicos de las angiospermas, por ejemplo: en el Superorden Violoflorae, en los órdenes Solanales, Magnoliales, en la familia Lemnaceae y en los géneros como Euphorbia, Heuchera (Wilkins y Bohm, 1976; Wells y Bohm, 1980) y aún en las subespecies (Downie y Denford, 1986).

En la familia Lemnaceae el género más primitivo, Spirodella, contiene C-glicoflavonas, flavonas, flavonoles y antocianas. Un género más avanzado Lemna no contiene flavonoles y en el más evolucionado Wolfia sólo se encontraron flavonas (Gornall y Bohm, 1978). Esta tendencia de reducción en la familia Lemnaceae, también fue analizada por Harborne (1977 b) quien además demuestra que Wolfia es bifilética ya que dos especies de este género se originan a partir de Lemna y ocho especies a partir de Wolfiella.

El género Heuchera manifiesta también esta tendencia. H. micrantha que representa una de las subsecciones más antiguas está representada por agliconas y posee una gran complejidad en el patrón de glicosilación. Una subsección más avanzada representada por H. cylindrica muestra menos agliconas y patrones de glicosilación más sencillos (Bohm y Wilkins, 1978). Esta tendencia reductiva en cuanto a tipo de estructuras y número de glicósidos es también muy frecuente en géneros de Onagraceae (Averett y

Boufford, 1985).

Las tendencias evolutivas de los flavonoides combinan los patrones de diversificación que van superpuestos con la tendencia de reducción en la vía flavonol-flavona. De este modo las angiospermas pueden tener modificaciones estructurales algunas de las cuales están muy restringidas en su distribución.

Harborne (1977b) en su esquema de evolución considera las siguientes modificaciones estructurales: O-metilación, extra oxigenación del anillo A, 2' Oxigenación, C-glicosilación, C-acilación y la Deoxigenación, y les asigna los estados de avanzados o primitivos. Estos términos son relativos y depende de la distribución del carácter en el grupo en estudio. Por ejemplo Harborne considera un estado primitivo la presencia de flavonoles 5 OCH₃ y como avanzado, su ausencia, debido a su frecuencia en las dicotiledoneas leñosas. Sin embargo, biosintéticamente se espera que la 5-O-metilación sea más avanzada que la 5 hidroxilación (Halbrock y Grisebach, 1975). Filogenéticamente existen tres estados posibles: 1) 5 OH primitivo, 2) 5 OCH₃ presente avanzado y 3) 5 OH altamente avanzado por reducción del estado 2. Su conducción filogenética dependerá de las características del taxón en estudio (Gornall y Bohm, 1978). Es muy importante determinar el nivel taxonómico donde se están realizando estas especulaciones filogenéticas, sólo así los flavonoides podrán ser utilizados en la interpretación de la evolución de un taxón.

También el criterio de diversificación de Gottlieb podría ser útil para las interpretaciones evolutivas en las Angiospermas ya que el aumento en el número de pasos biosintéticos van paralelos a la especialización constitucional y substitucional de los compuestos comprendidos y

al mismo tiempo con la disminución de su frecuencia en la naturaleza (Kubitzi, 1984).

Otros investigadores trataron de establecer un posible progenitor de la población o de la especie. Para esto se basaron en teorías morfogénicas, en biogeografía y en la distribución del carácter entre los taxos relacionados. Luego asignaron diferentes puntajes y se ubicaron los caracteres en determinadas posiciones de manera de diagramar un árbol imaginario.

El primero que introdujo un sistema de puntaje para cada taxón fue Bate-Smith (1973). El componente que esté al principio de la vía metabólica le asignó cero y un puntaje mayor para los compuestos más avanzados. Esto lo aplicó en *Geranium* y más tarde en *Ulmus* (Bate-Smith y Richens, 1973)

Chalice and Westwood (1973), usaron veintidos caracteres morfológicos y veintinueve flavonoides para las especies del género *Pyrus*, su tratamiento fenético se basó en la presencia/ ausencia de compuestos individuales luego construyeron un árbol filogenético cuyas ramas estaban de terminadas por los pasos biosintéticos. Se basaron en un stock primitivo y de allí la pérdida ó ganancia de varias sustituciones de un tipo particular de flavonoides (Harborne y Turner, 1984).

Recientemente se han desarrollado nuevas ideas a cerca de la reconstrucción de esquemas filogenéticos aplicando el concepto de cladística (Stuessy, 1980; Funk y Brooks, 1981). Esta técnica se basa en ciertos criterios y reglas bien establecidas.

Muchos intentos cladísticos se desarrollaron, uno de los primeros y de gran influencia fue el de Henning (1950-1966).

Humpries y Richardson (1980) presentaron el primer intento

de analizar los flavonoides como este método en la familia Lemnaceae, coincidiendo con Harborne (1977b) en que Wolfia es un género bifilético.

Otro método contemporáneo al de Henning es el de Wagner el cual se conoce como "árbol de Wagner" (1980). Esta técnica resultó ideal para los caracteres químicos especialmente por el concepto biosintético.

Uno de los mejores estudios quimiosistemáticos utilizando el árbol de Wagner fue el de Bacon (1978) quien investigó los flavonoides de diez especies del género mexicano Nerisyrenia (cruciferae). El estudio de Bacon combinó la síntesis de información de la citología, morfología y de la química (Harborne y Turner, 1984).

Finalmente Richardson y Young (1982) proponen una modificación del árbol de Wagner simplificada en la que se establecen niveles de divergencia (o planos de divergencia). El esquema que se obtiene resulta comparable al realizado con métodos numéricos (Del Pero Martínez, 1985).

Si bien estas técnicas no son aceptadas por todos constituyen un modo de representar gráficamente los resultados y en general no se contraponen con las tendencias evolutivas generales ya propuestas.

Otro aporte realmente importante para el enfoque de la evolución de los flavonoides en las plantas superiores, fue el descubrimiento de los flavonoides en las hojas de angiospermas fósiles, haciendo posible la comparación de los compuestos en las plantas actuales y en las fosilizadas. (Giannassi y Nicklas, 1977; Nicklas y Col, 1985; Rieseberg y Soltis, 1987).

1.3. Generalidades sobre la familia Oxalidaceae y el género Oxalis.

La familia es relativamente pequeña, consta de siete géneros y alrededor de 850 especies.

Las características morfológicas de los géneros son variables y contrastantes especialmente en lo que se refiere al hábito ya que incluye hierbas, arbustos, árboles lianas anuales o perennes. (Hutchinson, 1973; Robertson, 1975).

Oxalis es el género más numeroso y agrupa la mayoría de las especies de la familia. Abarca alrededor de 800 especies según los distintos autores. Es cosmopolita pero se distribuye principalmente en Sudáfrica y Sudamérica, menos en América Central y Méjico y tiene pocas especies nativas en el resto de América, Europa y Asia.

Se caracteriza por una gran multiplicidad de hábitos. (Figura 3). Muchas de las especies presentan tallos reducidos a veces ausentes, con estructuras bulbosas. El área de distribución de estas entidades es: la región del Cabo en Africa, también en Sudamérica Atlántica y Pacífica y en América Central hasta Méjico.

Otro hábito muy difundido es el de aquellas especies que presentan tallos herbáceos, con diferentes atenuantes pueden ser anuales o perennes, a veces raterros, laxos, otras son trepadores y otras veces a poyantes y ramificados. Las especies con estas características integran secciones que se distribuyen por América del Sur, Centroamérica y América del Norte, Eurasia (Sección Acetosellae) y Circunastrales (Sección Corniculatae).

Otras especies presentan un hábito con tallos lignificados,

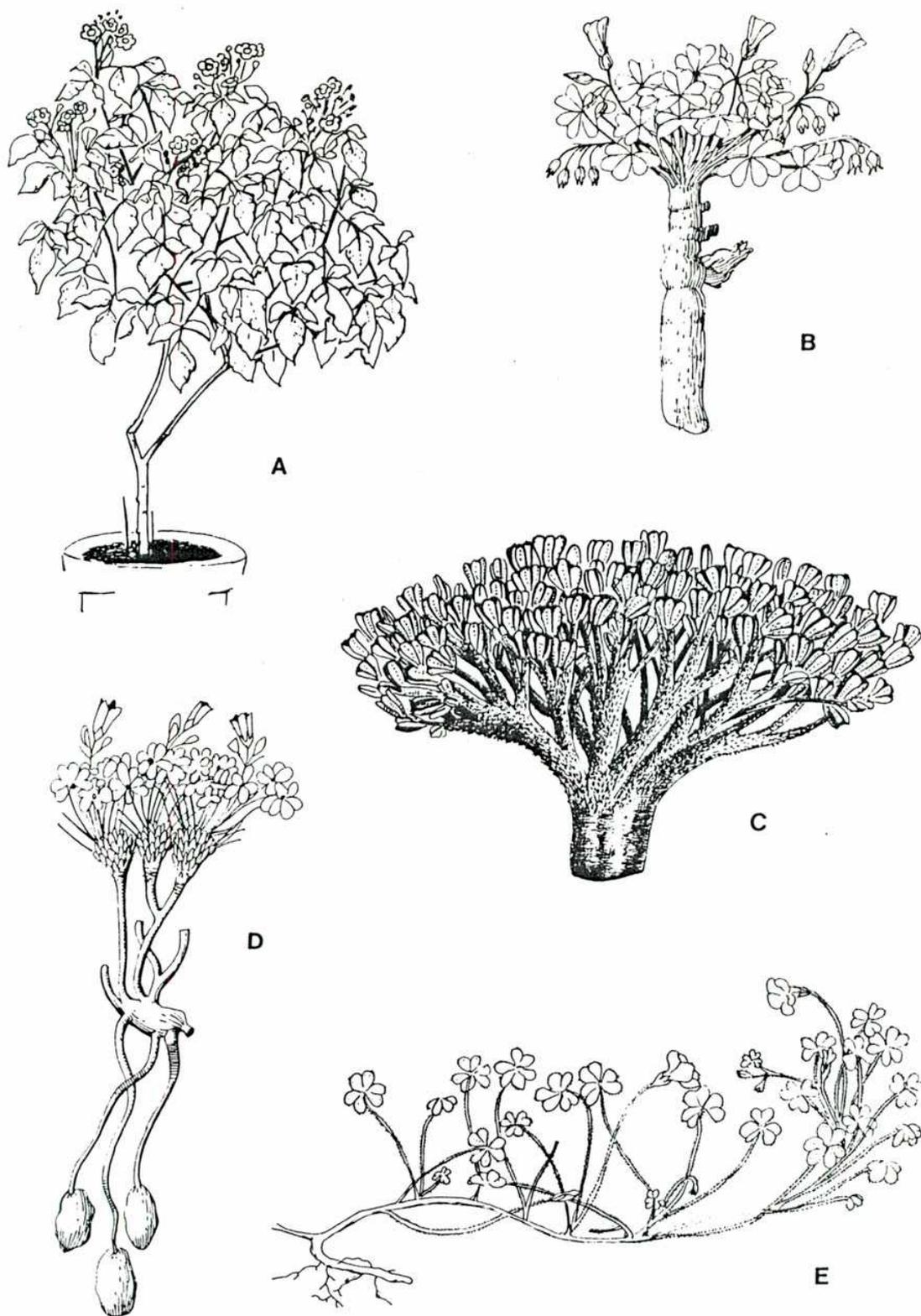


Figura 3. Ejemplos de la variación de los hábitos vegetativos en el género Oxalis. A: O. rhombo-ovata, arbustivo; B: O. carnosa, xerofítica; C: O. compacta, en cojín (adaptación xerofítica); D: O. contracta, con tubérculos; E: O. cordobensis, herbáceo rastrero.

ramificados, en posición erecta, con aspecto arbustivo o subarbustivo. El área de distribución está restringida en Sudamérica Tropical aunque algunas llegan hasta América del Norte y América Central.

También existen especies cuyo tallo forma tubérculos cilíndricos, se distribuyen en el Norte argentino, Sur de Bolivia, Sur de Brasil y Uruguay. Estas características corresponden a las especies de la sección Articulatae, aunque hay especies con tubérculo que no se correlacionan con las especies de la sección mencionada. Se las conoce sólo en cultivo, tienen importancia económica en Bolivia y Perú, una de ellas es O. tuberosa (Bruchner, 1977). Se han encontrado especies que presentan estadios intermedios entre el rizoma y el bulbo.

En el Oeste de América del Sur principalmente en Chile, viven numerosas especies de hábitos diferentes: anuales con tallos sutiles, perennes de tallos carnosos o leñosos adaptadas a condiciones de extrema aridez y en zonas de alturas aparecen especies con tallos abreviados y crecimiento cespitoso.

Las hojas presentan diferentes características morfológicas ya que también se adaptan a los distintos hábitats. Puede ser basales, caulinares ó agrupadas en el ápice, pecioladas ó sésiles; trifolioladas, multifolioladas y menos frecuente unifolioladas. Los folíolos pueden ser enteros o profundamente divididos, a veces con manchas rojizas.

Las flores pueden ser blancas, amarillas, naranjas o rosadas, de tamaño variable. La heterostilia es muy frecuente entre las especies del género. Las inflorescencias son muy homogéneas, son cimas o pseudombelas. El fruto es una cápsula loculicida y la semilla es elíptica y con arilo (Robertson, 1975, Lourteig, 1983).

Es obvio que las relaciones de afinidad en un grupo morfológicamente tan multiforme no son fáciles de dilucidar. En una monografía del género Knuth (1930) reconoce 791 especies y las agrupa en 37 secciones con numerosas subsecciones y series. Sin embargo muchas de estas secciones no reflejan relaciones filogenéticas entre las especies que las integran. En general son secciones heterogeneas, con límites mal definidos y agrupan especies muy dispares.

Por este motivo muchas de estas secciones han sido objeto de numerosas revisiones taxonómicas.

Salter (1944) revisó las especies de Sudafrica y en su estudio describe 208 especies, Veldkamp (1971) se dedicó a las especies de Oxalis en la zona malesiana. Más tarde Eiten (1963) reclasificó la sección Corniculatae y Denton (1972) la sección Jonoxalis. La revisión más grande del género la está llevando a cabo la Dra. Alicia Lourteig quien ha dado especial énfasis a las especies Sudamericanas. (Lourteig, 1980, 1983).

Además de los estudios taxonómicos, Oxalis ha despertado gran interés en los estudios citológicos ya que las variaciones en cuanto al número básico, nivel de ploidía, tamaño y forma de los cromosomas puede correlacionarse con las variaciones morfológicas (De Azkue, 1986; De Azkue y Martínez, 1983; Naranjo y Col., 1982).

Muchos estudios fitoquímicos se han realizado en la familia Oxalidaceae y en el género Oxalis. Ya desde 1889 se conocía que el ácido Oxálico como lo indica su nombre era secretado en las especies del género Oxalis y se acumula en forma de Oxalato de Potasio y Calcio (Knuth, 1930). Se han identificado numerosos compuestos aunque no han sido utilizados con fines taxonómicos. Los compuestos fenólicos que se mencionan en la biblio-

grafía son dos glicósidos de la auroa aureusidín y Cernuside. (Harborne y Col., 1975; Hegnauer, 1962, 1973).

El primer estudio quimiosistemático en el género es el realizado en siete especies herbáceas, las cuales representan a tres de las secciones de Knuth (De Azkue y Martínez, 1984). La distribución de estos compuestos en estas especies contribuyó a la definición taxonómica de las mismas ya que morfológicamente presentaban dificultades en su identificación.

Estos resultados tan alentadores motivaron este estudio quimiotaxonómico del género.

1.4. Objetivos.

Oxalis es un género que presenta una amplia variación morfológica y ecológica, lo que se ve reflejado en el gran número de especies y multiplicidad de hábitos. Además es uno de los géneros que presentan mayor variación en el número básico de cromosomas en el Reino Vegetal.

Por todas estas características y la problemática taxonómica que presenta (Knuth, 1930; Robertson, 1975; Eiten, 1963; Denton, 1973; Lourteig, 1980; 1983), constituye un material interesante para analizar desde el punto quimiosistemático.

Los objetivos de este trabajo fueron:

- a) Conocer los distintos compuestos presentes y la variabilidad que ellos muestran en el género.
- b) Contribuir con estos nuevos caracteres a la taxonomía del género.

Para lograr estos objetivos se realizaron los siguientes estudios:

- 1) Se observaron los perfiles cromatográficos y se identificaron los compuestos de 46 especies de la sección *Thamnoxys*.
Se analizó la distribución de los compuestos a nivel intra e interespecífica y se aplicó técnicas numéricas para la construcción de un fenograma mostrando las relaciones fenéticas entre las especies analizadas.
- 2) Se analizaron los perfiles cromatográficos de aquellas especies pertenecientes a las secciones taxonómicamente más cercanas a *Thamnoxys*: *Holophyllum*, *Heterophyllum*, *Myriophyllum* y *Monoxalis*.
- 3) Se extendió el estudio a otras secciones no arbustivas: *Alpineae*; *Andicolae*; *Austroamericanae*; *Berteroanae*; *Capillares*; *Carnosa*; *Clematodes*; *Corniculatae*; *Jonoxalis*; *Laxae*; *Ortgiesii*; *Polyoxalis* y *Roseae*.
- 4) Con los datos obtenidos se pudo contribuir al entendimiento de las relaciones entre las secciones.

CAPITULO 2

MATERIAL Y METODOS

2.1. Materiales

2.1.1. Material Vegetal

Se trabajó con muestra de hojas frescas y secas provenientes de distintas localidades. La mayoría fueron obtenidas de ejemplares de los herbarios Lillo (LIL); Corrientes (CTES); San Isidro (SI); BACP y Colombia (COL).

En un anexo final se presenta el nombre de cada especie, el lugar de origen, el número de ejemplar y la autoridad que verificó su iden tidad.

2.1.2. Material de Laboratorio

Todos los estudios cromatográficos se realizaron sobre papel Schleicher and Schull nº 2040 a, en tamaño de 29 x 30 cm.

Para la cromatografía en placa delgada de celulosa o sílica gel se usaron placas ya preparadas, Schleicher and Schull.

Todos los cromatogramas fueron corridos en cubas de vidrio y se observaron, una vez secos, bajo luz U.V. de larga longitud de onda, empleando una lámpara Gallekamp.

Los espectros de las sustancias aisladas fueron leídos en un espectrofotómetro Beckman, modelo 36.

2.2. Métodos Generales.

2.2.1. Técnicas generales de aislación.

A pesar que en los últimos años se han desarrollado nuevas técnicas de aislación, la cromatografía en papel, placa delgada y columna siguen siendo las técnicas básicas en la aislación y purificación de compuestos fenólicos (Hostettmann, 1985; Markham, 1982). Además, son indispensables para la observación de polifenoles presentes en un extracto crudo. Por otro lado, la separación de un compuesto puro a partir de un extracto vegetal completo requiere en general la combinación de diferentes técnicas.

Una técnica preparativa muy desarrollada actualmente es la del goteo contra corriente (DCCC) que se basa en una técnica de partición Líquido-Líquido. En términos analíticos se observa un incremento del uso de la cromatografía líquida de alta presión (HPLC). La desventaja de estas técnicas es el alto costo del equipo y las dificultades que se presentan para la obtención de extractos libres de partículas para evitar obturación

de las columnas. Si la cantidad de flavonoides en una mezcla es suficiente, el análisis cuantitativo se puede llevar a cabo adecuadamente y más económicamente con una combinación de cromatografía en papel (para la purificación) y espectrometría en U.V. (para la cuantificación) (Markham, 1982).

2.2.2. Extracción e investigación de los flavonoides en extractos completos.

Las muestras fueron molidas hasta polvo en un mortero de porcelana, luego extraídas a reflujo en metanol 80% en agua, dejándolas 12 hs. en cada una de las tres extracciones. El extracto alcohólico total fue concentrado en un evaporador rotatorio bajo vacío con un baño a 50°C. Una vez concentrado, se redisolvió en 1 ml de metanol y se sembró entre 50 a 100 μ l. con una jeringa Hamilton sobre papel. Para la primera dirección se utilizó BAW y para la segunda Ácido acético 2% en agua. (Tabla 2).

La detección y ubicación de los compuestos se llevó a cabo bajo luz U.V. con los cambios de color en presencia de vapores de amoníaco (Harborne, 1973). Diferentes clases de flavonoides presentan sobre el cromatograma bidimensional posiciones y colores característicos (Harborne, 1973).

2.2.3. Aislación y purificación de glicósidos.

Se realizaron repeticiones bidimensionales cuyo número va-

rió entre 15 y 35 ó 40 cromatogramas, dependiendo de la cantidad total del extracto de cada individuo. Las manchas individualizadas fueron recortadas y eluidas tres veces en metanol 80%. Luego el eluido fue concentrado al vacío en el evaporador rotatorio. Se verificó la pureza de los compuestos, sembrándolos en pequeñas placas de TLC Celulosa y en distintos solventes como por ejemplo BAW, BEW, agua, ácido acético 5 y 15% (Tabla 2). En caso de no estar puros los compuestos y de contar con suficiente cantidad de muestra se purificaron mediante cromatografía en papel. Se sembró en banda y se corrió en el solvente apropiado, según lo observado en las placas. Luego se vuelve a recortar el compuesto y se eluye en metanol 80%.

2.2.4. Identificación de los glicósidos purificados.

2.2.4.1. Por cromatografía.

Los compuestos purificados fueron co-cromatografiados sobre placa delgada de celulosa, junto con marcadores standars como: Luteolina, Apigenina, Vitexina, Isovitexina, Isoorientín y Orientín, en distintos solventes: BAW; ácido acético 5%, 15% y BEW (Tabla 2).

Se empleó cromatografía en placas de poliamida usando el solvente H₂O-Et.- Acetylacetona (Tabla 2) para controlar el número de azúcares asociados al C-glicósido. Este método es útil porque separa glicósidos según el residuo de azúcares independiente de las agliconas. (Riberayon, 1972).

La cromatografía en placas de sílica gel con el solvente

ETAC-Py-H₂O-MeOH (Tabla 2), se empleó en la identificación de los di C-glicósidos (Chopin y Bouilliant, 1975).

2.2.4.2. Por Espectrofotometría:

El tipo de aglicona y la posición de los azúcares se determinó por espectrofotometría en U.V. con reactivos standarts (Mabry y Col., 1972).

Los espectros de los compuestos puros, generalmente diluidos para dar una absorbancia entre 0-1, fueron determinados en metanol 80% en una microceldilla de cuarzo de 1cm de abertura y 3 ml de capacidad.

En todos los casos se utilizó metanol 80% para análisis como blanco.

El espectro típicamente consiste en dos picos de absorción entre los rangos 240-285 nm (banda II) y 300-350 nm banda I (Figura 4). La posición y la intensidad relativa de estos máximos nos dan la información de la naturaleza del flavonoide y su patrón de oxigenación.

Cambios en la sustitución del anillo A se reflejan en la banda II, mientras que las alteraciones del anillo B y C se reflejarán en la banda I (Markham, 1982). (Figura 4).

Luego que el espectro se determina con metanol 80%, se leyeron los espectros con diferentes reactivos a) con K(OH) 1N, b) con Acetato de Sodio (sólido) sin y con Acido Bórico y c) con Cloruro de Aluminio (05M), sin y con Acido Clorhídrico (4N). Los cambios producidos con los diferentes reactivos permiten identificar la estructura de los anillos

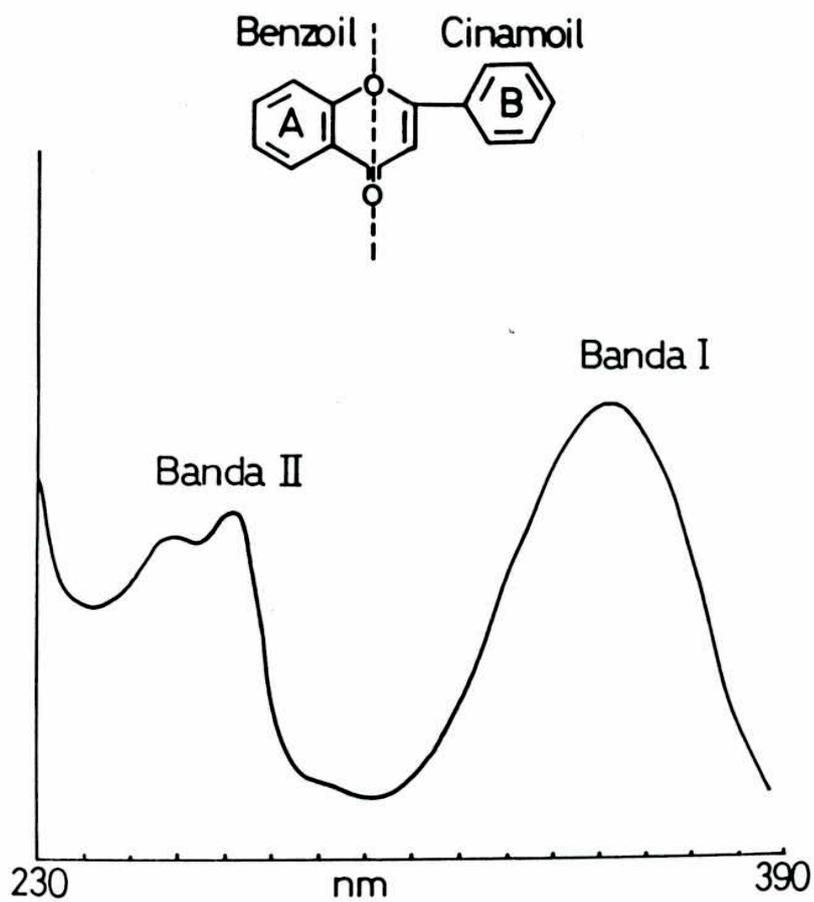


Figura 4. La banda I es asociada con la absorción correspondiente al anillo B (cinamoil) y la banda II con la correspondiente al anillo A (benzoil).

A y B (Mabry y Col., 1970).

a) Adición de K(OH) 1N:

Ioniza todos los grupos oxhidrilos del flavonoide (flavonas ó flavonoles) con un OH libre en la posición 4', muestra un gran corrimiento en la banda I cerca de 40-65 nm y un pequeño corrimiento de la banda II. Sin embargo compuestos con OH libres en las posiciones 3 y 4' son inestables y con una base fuerte se descomponen, con la consecuente modificación de los picos de absorción de la banda I en pocos minutos. El efecto es aún más rápido en compuestos con sistemas trihidroxilados tanto en flavonas como en flavonoles (Mabry y Col., 1970).

b) Adición de acetato de sodio (Na OAC):

Ioniza los OH más ácidos de la molécula de flavona o flavonol. Si estos compuestos tienen un OH libre en la posición 7, se producen corrimientos de 5 a 20 nm en la banda II. Sin embargo, cuando hay una oxigenación extra en las posiciones 6 u 8, el corrimiento es pequeño e imperceptible.

Este reactivo, también es útil para detectar el OH 4' libre cuando el 7 está ocupado. En este caso aparece un hombro en la banda I a \pm 420 nm.

La adición de ácido bórico (H_3BO_3) a la solución de NA OAC, provoca un corrimiento de 12-30 nm en las flavonas y flavonoles que contienen OH orto en el anillo B.

c) Adición de Cloruro de Aluminio y Acido Clorhídrico. ($AlCl_3$ y HCl).

El $AlCl_3$ forma complejos estables con el grupo CO de la posición 4 y los oxhidrilos de 3 y 5, y se produce un corrimiento en la ban

da 1 de 30-60 nm. Estos complejos no se descomponen con la adición de CH₁. Sin embargo, los complejos que se forman con el AlCl₃ y los oxhidrilos orto en cualquier otra posición del anillo A o del B, son uniones lábiles que descomponen con el CH₁ y vuelven el espectro hacia el espectro de Metanol original. Por lo tanto cualquier cambio que persista en la banda I y II, se deben a la presencia de los oxidrilos 3 y 5. Si la regeneración del espectro de metanol es total, las posiciones 3 y 5 están sustituidas o ausentes.

2.2.5. Identificación de agliconas.

Los compuestos purificados fueron hidrolizados parcial o totalmente con Acido Clorhídrico (HCl) 2N a 100°C durante 1 h. La solución ácida se dejó enfriar y se realizaron tres extracciones con Acetato de Etilo. Las agliconas fueron sembradas en placas de celulosa, junto con marcadores standardts y con los compuestos originales para verificar si hubo hidrólisis, ya que Los C-glicósidos son resistentes a las hidrólisis ácidas. Estas placas se corrieron con Acido Acético 50% y 15%, BAW y BEW. La fase acuosa muchas veces fue analizada para chequear algunas pequeñas cantidades de C-glicósidos que pudieron quedar retenidas en esta fase.

2.2.6. Identificación de Azúcares.

Se concentró la fase acuosa de la hidrólisis ácida hasta sequedad bajo vacío y se eliminó el HCl agregando repetidas veces metanol puro. Luego se disolvió en unas gotas de agua y se cromatografió junto con marcadores: Glucosa, Galactosa, Rhamnosa y Xilosa en placas de sílica gel previamente impregnadas con una solución 0.5 M de NaH_2PO_4 (Hansen, 1975). El solvente utilizado fue: Isopropanol: Acetona: Agua (Ipr: Ac: H_2O) (Tabla 2). Las placas fueron pulverizadas con reactivos de Fosfato de anilina (Tabla 2), se las colocó a estufa 100°C. durante 2-3 hs. Las manchas correspondientes a los azúcares aparecieron coloreadas en tonos marrones. Luego fueron observadas a luz U.V.

2.2.7. Técnicas numéricas:

El tratamiento numérico de los datos se realizó de la siguiente manera:

- 1) Se construyó una matriz básica de datos. Para ello se utilizó la Tabla 5 que reúne la distribución de los compuestos en las especies de sección Thamnoxys. Con esta tabla se determinó el estado de los caracteres dando el valor 1 a la presencia del compuesto y cero a su ausencia. Los valores intermedios no se consideraron. La matriz básica de datos queda determinada por los OTU (especies) y por los caracteres (compuestos).
- 2) Se estableció un coeficiente de distancia para cada par de OTU. Se usó el coeficiente de Manhattan Distance (MD) expresado por la siguiente fórmula:

MD: $(X_{ij}-X_{ik})$ donde X_{ij} = valor del caracter i en la OTU j

X_{ik} = valor del caracter i en la OTUK

- 3) Se construyo la matriz de distancia. Para ello se ordenaron en forma tubular los coeficientes de similitud. Las OTU ocupan tanto filas como columnas, de manera de comparar cada OTU consigo misma y con las restantes.
- 4) Construcción del fenograma. El fenograma es un diagrama arborescente que muestra la relación entre dos OTUS o grupos de OTUS; sólo relaciones fenéticas. Para su construcción se utilizó la técnica de ligamiento promedio (UPGMA). (Crisci y Col, 1983).

Los cálculos se realizaron en una IBM 370 del Centro de Tecnología y Ciencia de Sistemas de la Universidad de Buenos Aires, utilizando el programa NT-SYS (Versión 4) desarrollado por Rohlf y Col., 1982.

Tabla 2. Lista de solventes cromatográficos usados en esta Tesis.

Abreviatura	Fórmula
BAW	Butanol - Acido acético - Agua 6 1 2
BEW	Butanol - Etanol - Agua 4 1 2.2
HOAC 2%	2 ml de Acido acético en 98 ml de agua
5%	5 ml de Acido acético en 95 ml de agua
15%	15 ml de Acido acético en 85ml de agua
50%	50 ml de Acido acético en 50ml de agua
IPR-AC-H ₂ O	Isopropanol - Acetona - Agua 4 4 2
H ₂ O-Et.-Acetylacetona	Agua - Etanol - Acetilacetona 4 2 1
EtAC-Py-H ₂ O-MeOH	Acetato de Etilo -Pyridina-Agua-Metanol 16 4 2 1

Spray usado para revelar azúcares:

Fosfato de Anilina

- | | |
|-------|--|
| 2 Vol | a) 20 ml-Anilina
200 ml-agua
180 ml-Acido acético
10 ml 90% Acido Ortofosfórico |
| 3 Vol | b) Acetona |

CAPITULO 3

QUIMIOSISTEMATICA EN OXALIS

Se han examinado los flavonoides foliares de 290 muestras correspondientes a 110 especies pertenecientes a 18 secciones de las 35 secciones consideradas por Knuth (1930). De este modo se hallan representadas las secciones más numerosas y se cubre un amplio rango de la distribución geográfica del género como así también los distintos hábitos que presentan las especies.

Los compuestos encontrados son casi exclusivamente C-glicósidos de las flavonas Apigenina y Luteolina. Estos se caracterizan por la unión C-C del azúcar a la aglicona, lo que los hace resistentes a los tratamientos de hidrólisis ácidas comunes y les confiere carácter de agliconas. Son mono glicósidos en la posición 6, por ejemplo Isovitexina (6-C-glucosil apigenina) Isoorientina (6-C-glucosil luteolina) o en la posición 8, por ejemplo Vitexina (8-C-glucosil apigenina) y Orientina (8-C-glucosil luteolina) (Figura 1b). Los 6-8-di-C-glicósidos son poco frecuentes. La variación de los perfiles se debe a que los mono C-glicósidos aparecen siempre O-glicosilados. La O-glicosilación ocurre preferentemente en la posición 7 y en pocos casos se encontró también sustituida

la posición 4'. Los azúcares identificados son Glucosa, la más frecuente, Rhamnosa y Xilosa. Se ha detectado además la presencia de dihidroflavonoides en algunas especies, pero su ocurrencia es esporádica y por ahora no se evalúa quimiosistemáticamente.

Es muy importante destacar la gran diversidad de glicósidos encontrados de sólo dos flavonas. En la Tabla 3 se detallan las estructuras de todos los compuestos identificados y de sus respectivos Rf. En dicha tabla se puede observar que varios C-glicósidos presentan la misma composición pero tienen Rf diferentes. Esto se debe a variaciones en el número de los azúcares y en la forma de unión de las mismas lo que determina una gran variación en los compuestos. Este es el caso, de los compuestos 5, 9 y 10, los tres son 7-O-glucósido de Isoorientín, sin embargo sus Rf son diferentes (Tabla 3).

Para la presentación de los resultados se han agrupado las especies de acuerdo al tipo de hábito y se ha utilizado como referencia la clasificación de Knuth (1930).

3.1. Especies Arbustivas

Se incluyen en este punto las especies clasificadas en las siguientes secciones: Thamnoxys, Holophylum, Monoxalis, Heterophylum y Myriophylum.

Todas estas secciones son americanas, arbustivas a subarbustivas. Las secciones Thamnoxys, Holophylum, Monoxalis y Heterophylum se hallan estrechamente asociadas, por la disposición pinnada de los folíolos.

La sección Myriophyllum no presenta una asociación con estas secciones por el origen de los folíolos, sino por poseer tallos leñosos, mimbreados, razón por la cual fue incluida en este punto.

3.1.1. Sección Thamnoxys.

3.1.1.1. Generalidades.

La sección Thamnoxys se caracteriza por poseer tres folíolos dos laterales sésiles mientras que el folíolo medio se presenta pedicelado. Existen varias hipótesis que sugieren que esta sección es la más primitiva y que las secciones Monoxalis y Holophyllum se forman a partir de Thamnoxys por desaparición de los folíolos laterales (Knuth, 1930).

En su monografía del género, Knuth considera que esta sección está integrada aproximadamente por 118 especies exclusivamente americanas. Lourteig (1975) incluye 30 especies, americanas, de regiones cálidas, cuya distribución geográfica va desde Texas hasta NW de Argentina y SE de Brasil, sólo seis especies habitan Centro y Norteamérica.

Este grupo de especies ha sido objeto de un reciente estudio citológico por la cual se ha podido contar con numerosas muestras de material vegetal vivo para los estudios de flavonoides. En consecuencia, los flavonoides en la sección Thamnoxys resultaron los más intensamente analizados. La distribución de los mismos se discute a nivel interespecífico (3.1.1.2.) e intraespecífico (3.1.1.3.).

3.1.1.2. Flavonoides entre especies.

Los compuestos identificados, como es común en el género, son los O-glicósidos de mono C-glicósidos de Apigenina y Luteolina, cuyas características se detallan en la Tabla 3.

En la Tabla 4 se presenta la distribución de dichos compuestos en las muestras analizadas de las diferentes especies ordenadas alfabéticamente. En dicha tabla se observan especies sin variación intraespecífica como por ejemplo O. bahiensis y O. cytisoides, otras con escasa variación cuantitativa y algunas con marcadas diferencias cualitativas como por ejemplo, O. sellowi y O. rhombeoovata, las cuales se discuten en el punto 3.1.1.3.

Al comparar los compuestos presentes en cada especie, resumidos en la Tabla 5, se puede observar a simple vista que, si bien hay especies que comparten ciertos compuestos, otras muestran una extraordinaria diversidad de glicósidos. Una observación más detallada ha permitido distinguir ciertos grupos. Con el propósito de lograr una mejor visualización de estos grupos, se procedió a la elaboración de un fenograma (Figura 5). Para esto se utilizó la Tabla 5 como matriz de datos, se realizó la matriz de similitud de acuerdo con el coeficiente de Manhattan Distance y para la construcción del fenograma, se utilizó la técnica de ligamiento promedio (UPGMA).

Acompañado de descripción de cada uno de los grupos de especies afines, se presenta el perfil cromatográfico característico de los mismos. Con trazo grueso se representó a los compuestos que aparecen en el 100% de las especies integrantes del grupo, con trazo fino aquellos

Tabla 3.- Lista de los compuestos identificados en las especies de Oxalis.

Cpto. N°	Estructura	Rf B.A.W/ACOH 2%
1	7-0-gluc de vitexina	0.60/0.31
2	isovitexina	0.58/0.21
7	gluc de vitexina	0.47/0.43
8	7-0-gluc de isovitexina	0.27/0.41
11	4'-0-gluc de isovitexina	0.57/0.55
13	gluc-rh de isovitexina	0.15/0.32
14	gluc de isovitexina	0.45/0.21
15	7-0-gluc-rh de isovitexina	0.22/0.32
17	7-0-gluc-xy de isovitexina	0.38/0.65
22	gluc de di-C-glic de apigenina	0.25/0.42
24	gluc-C-glic de apigenina	0.49/0.38
25	gluc de isovitexina	0.50/0.65
37	gluc-rh de isovitexina	0.44/0.72
38	7-4'-0-gluc-rh de vitexina	0.55/0.51
39	7-0-gluc-rh C-glic de apigenina	0.33/0.65
40	7-0-gluc de isovitexina	0.46/0.45
51	7-4'-0-gluc de vitexina	0.21/0.43
55	7-0-gluc de vicenina	0.17/0.41
58	7-0-gluc-rh de vitexina e isoorientín	0.44/0.54
59	vicenina	0.26/0.39
61	7-0-gluc de vicenina	0.23/0.65
65	vitexina	0.32/0.05
69	7-0-gluc de isovitexina	0.23/0.24
70	gluc-C-glic de apigenina	0.20/0.35
71	7-0-gluc de isovitexina	0.43/0.19
72	C-glic de apigenina	0.53/0.12
73	7-0-gluc-C-glic de apigenina	0.27/0.30
3'	isoorientín	0.37/0.09
4	7-0-gluc de C-glic de luteolina	0.31/0.35
5	7-0-gluc de isoorientín	0.37/0.58
9	7-0-gluc de isoorientín	0.17/0.27
10	7-0-gluc de isoorientín	0.31/0.22

12	7-0-gluc de isoorientín	0.11/0.19
18	gluc de lucenina	0.14/0.36
21	7-0-gluc de lucenina	0.21/0.33
35	7-0-gluc-rh de orientín	0.33/0.37
46	luteolina	0.67/-
47	gluc de isoorientín	0.50/0.13
49	7-0-gluc-rh de isoorientín	0.48/0.65
50	7-0-gluc-rh de isoorientín	0.36/0.21
56	7-0-gluc-rh de isoorientín	0.30/0.68
67	7-4'-0-gluc de orientín	0.15/0.12
68	gluc C-glic de luteolina	0.24/0.04
74	7-0-gluc-xy de isoorientín	0.35/0.07
75	7-0-gluc de orientín	0.14/0.15

*Referencias:

gluc: glucosa; rh: rhamnosa; xy: xilosa

Especies 10 51 2 3' 8 37 5 1 65 9 25 13 70 15 35 55 56 58 4 18 21 68 47 7 17 14 67 24 46 49 50 22 11 12 38 40 39 69 71 59 61

O. peruviana
5443
290944

+ + + +
+ + + +

O. physocalyx

+ + + +
+ + + +

+ + + +
+ + + +

O. poeppigii
219495

+

O. propinqua

+ (+) +
+ (+) +

O. psoraleoides

+ + + +
+ + + +
+ + + +
+ + + +
+ + + +
+ + + +
+ + + +

(+)
(+)
(+)

O. rhombocvata

+ (+) +
+ (+) +
+ + +
+ (+) +
+ + +
+ (+) +
+ (+) +

+ +
+ + + + + +

O. rhombifolia

+ + + +
+ (+) +
+ (+) +

+ +

O. roseolata

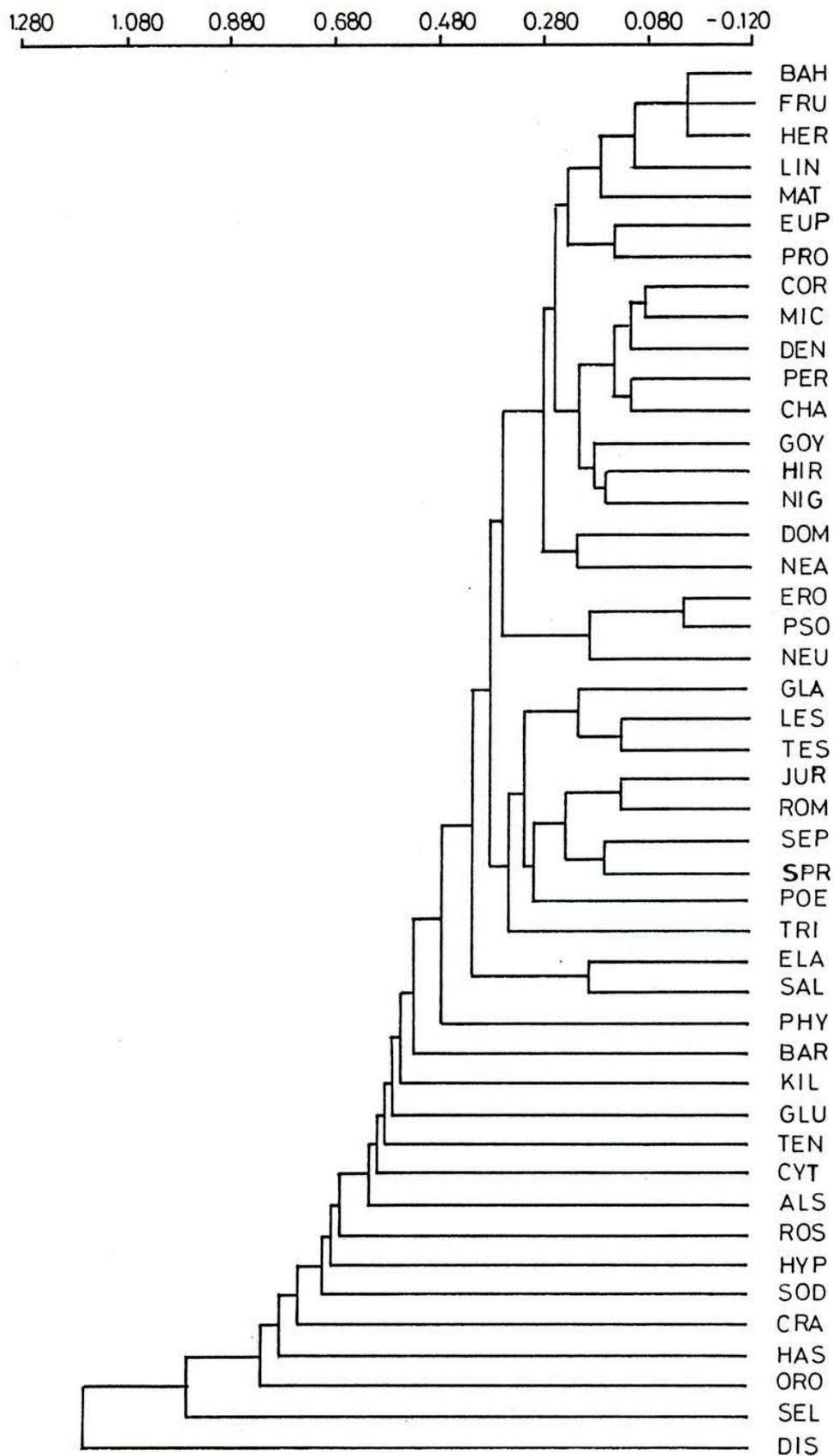
+

O. salticola

+ + +

+

Figura 5.-Fenograma obtenido con la técnica de ligamiento promedio.(UPGMA)



* Referencias de las abreviaturas usadas en el fenograma de la Figura 5.

Especies:

ALS: O. alstonii; BAH: O. bahiensis; BAR: O. barrelieri; COR: O. cordata; CRA: O. cratensis; CYT: O. cytisoides; CHA: O. chartacea; DEN: O. densifolia; DIS: O. dispar; DOM: O. dombeii; ELA: O. elatior; ERO: O. erosa; EUP: O. euphorbioides; FRU: O. frutescens; GLA: O. glauca; GLU: O. glaucifolia; GOY: O. goyazensis; HAS: O. hassleri; HER: O. herzogii; HIR: O. hirsutissima; HYP: O. hypopilina; JUR: O. juruensis; KIL: O. killippii; LES: O. lespedezioides; LIN: O. linearis; MAT: O. mathewsii; MIC: O. microcarpa; NEA: O. neaei; NEU: O. neuwiedii; NIG: O. nigrescens; PER: O. peruviana; PHY: O. physocalyx; POE: O. poeppigii; PRO: O. propinqua; PSO: O. psoraleoides; ORO: O. rhombeo-ovata; ROM: O. rhombifolia; ROS: O. roselata; SAL: O. salticola; SEL: O. sellowii; SEP: O. sepium; SOD: O. sodiroi; SPR: O. spruceana; TEN: O. tenuicalyculata; TES: O. tessmannii; TRI: O. trianae,

presentes en más del 50% y en trazo incompleto los compuestos que están en menos del 50% de las especies consideradas.

3.1.1.2.1. Grupo 1.

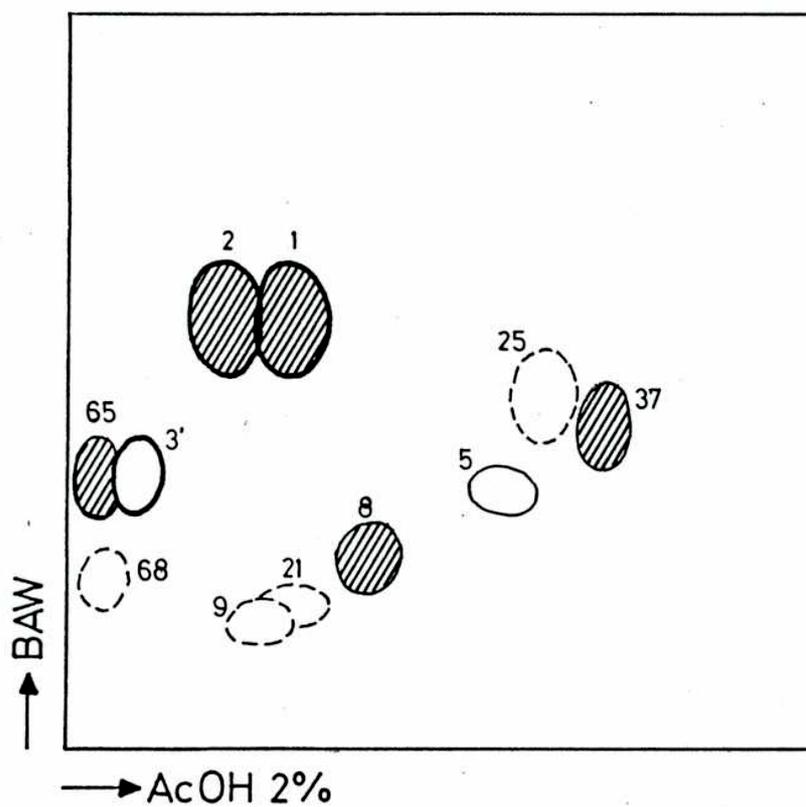
Este primer grupo está integrado por las siguientes especies: O. bahiensis (BAH), O. frutescens (FRU), O. herzogii (HER), O. linearis (LIN), O. mathewsii (MAT), O. euphorbioides (EUP) y O. propinqua (PRO).

Según se observa en el fenograma (Fig. 5), O. bahiensis (BAH), O. frutescens (FRU), O. herzogii (HER), forman un grupo homogéneo. O. linearis (LIN) y O. mathewsii (MAT), se asocian independientemente a estas tres especies, mientras que O. euphorbioides (EUP) y O. propinqua (PRO), que muestran una mayor afinidad entre ellas, se unen a las anteriores formando un subgrupo dentro de las siete especies.

En la Tabla 5 se observa que este grupo se caracteriza por la presencia de 7-O-glucósido de Isovitecina (1); Isovitecina (2) e Isoorientina(3'); los que aparecen en las siete especies mencionadas.

En el perfil que caracteriza a este grupo (Figura 6), además de estos tres compuestos presentes en el 100% de las especies, observamos que los compuestos 65 (Vitecina); 8 (7-O glucósido de isovitecina); 5 (7-O glucósido de isoorientina) y 37 (glucosil-rhamnósido de isovitecina) (Tabla 3), aparecen en más del 50% de las especies del grupo. También se observa un dominio de apigenina dado por los compuestos 1, 2, 8, 3', 65 y 37 (Tabla 3; Figura 6).

Figura 6. Perfil que representa a las especies del grupo 1



Referencias: Apigenina

Trazo grueso en el 100% de las especies

Trazo fino en más del 50%

Trazo incompleto en menos del 50%

Luteolina

En la Tabla 5, se observa además que O. bahiensis (BAH), O. frutescens (FRU) y O. herzogii (HER) no se diferencian químicamente, que O. linearis (LIN) presenta un compuesto propio, es un 7-O glucósido de Isovitexina (25) mientras que O. mathewsii (MAT) posee un di-C glicósido de luteolina (21). O. propinqua (PRO) y O. euphorbioides (EUP) presenta un menor número de compuestos pero mantienen aquellos característicos del grupo. O. euphorbioides (EUP) presenta el compuesto 68 (glucósido C-glicósido de luteolina) (Tabla 3 y 5), que no está presente en el resto de las siete especies del grupo.

3.1.1.2.2. Grupo 2.

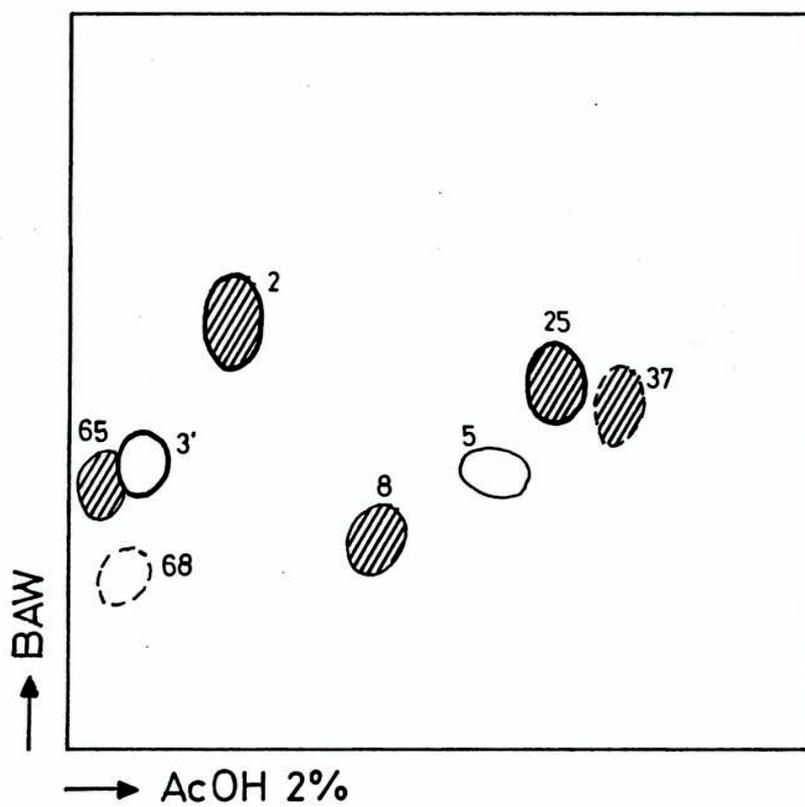
Este segundo grupo lo integran O. cordata (COR); O. microcarpa (MIC); O. densifolia (DEN); O. peruviana (PER); y O. chartacea (CHA).

El fenograma (Figura 5) muestra que O. cordata (COR) es muy afín a O. microcarpa (MIC), mientras que O. peruviana (PER) está muy cercana a O. chartacea (CHA) y que O. densifolia (DEN) se asocia al grupo de O. cordata (COR) y O. microcarpa (MIC).

En la Tabla 5 se observa que los compuestos que caracterizan a las cinco especies son: Isovitexina (2); Isoorientina (3'); y un glucósido de Isovitexina (25).

En la figura 7 se presenta el perfil que caracteriza a este segundo grupo, allí observamos que además de los compuestos 2, 3' y 25 también son importantes, los compuestos 65 (Vitexina), 8 (7-O-glucósido de Isovitexina) y 5 (7-O glucósido de Isoorientina). El compuesto 68 (O-glu-

Figura 7. Perfil que representa las especies del grupo II



cósido de Luteolina C-glicósido) aparecen sólo en O. densifolia (DEN) (Tabla 5) y el 37 (glucosil-rhamnósido de Isovitexina) está presente sólo en O. chartacea (CHA) (Tabla 5) por lo cual ambos compuestos se marcaron con línea incompleta.

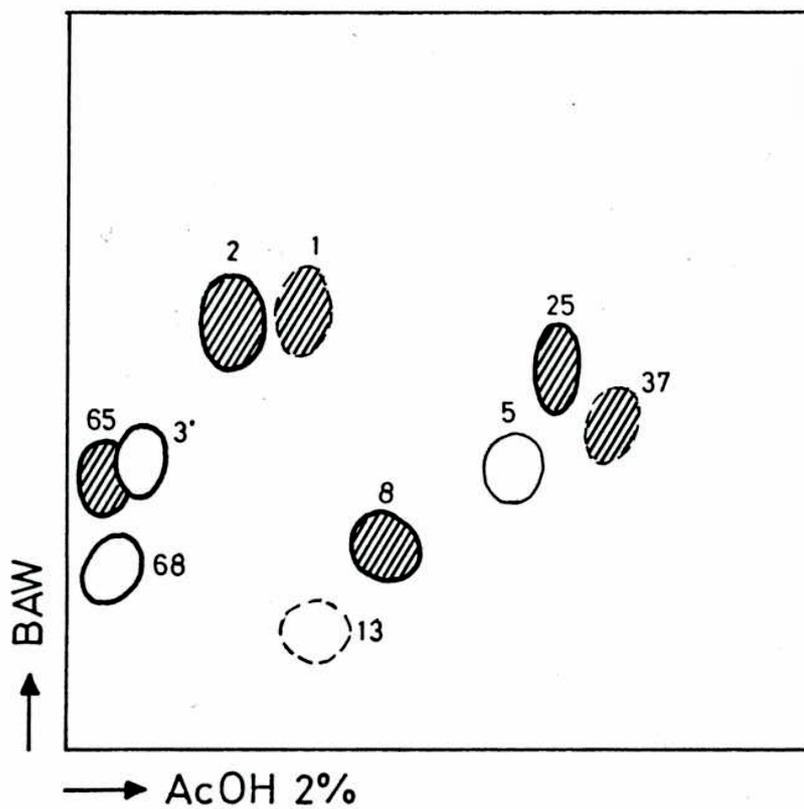
3.1.1.2.3 Grupo 3.

En el fenograma (Figura 5) se puede observar un tercer grupo, integrado por las especies: O. goyazensis (GOY); O. hirsutissima (HIR) y O. nigrescens (NIG).

Es un grupo muy homogéneo, ya que como puede observarse, en la Tabla 5, comparten el 70% de los compuestos.

En el perfil del grupo (Figura 8 y Tabla 5) se observa que los compuestos que caracterizan a estas tres especies son: Isovitexina (2); Isoorientina (3'); Vitexina (65); O-glucósido de C-glicósido de Luteolina (68); 7-O-glucósido de Isovitexina (8) y O-glucósido de Isovitexina (25). También el 7-O-glucósido de Isoorientina (5) es importante ya que aparece en más del 50% de las especies del grupo (Tabla 5). Completando el perfil se presenta Vitexina (1) y dos glicósidos de Isovitexina (37 y 13) con Glucosa y Rhamnosa (Tabla 3), los cuales varían caracterizando a cada especie según estén o no presentes. En la Tabla 5 vemos que el compuesto 13 se encuentra en O. goyazensis (GOY), el compuesto 37 en O. hirsutissima (HIR) y el compuesto 1 en O. nigrescens (NIG).

Figura 8. Perfil que representa las especies del grupo III



3.1.1.2.4. O. dombei (DOM) y O. neaei (NEA).

En el fenograma (Figura 5) también se distinguen afinidad entre estas dos especies.

En la Tabla 5 se observa que comparten el 50% de sus compuestos. El perfil que presenta a estas dos especies (Figura 9) aparece caracterizado por la presencia de Isovitexina (2); Isoorientina (3'); 7-O-glucósido de Isoorientina (5) y Glucosa-Rhamnosa de Isovitexina (37). Además en trazo incompleto se observan los compuestos 8, 15, 47 y 65 (Tabla 3), los cuales caracterizan a una u otra especie.

3.1.1.2.5. O. erosa (ERO); O. psoraleoides (PSO) y O. newiedii (NEU)

En el fenograma se aprecia la gran afinidad entre O. erosa (ERO) y O. psoraleoides (PSO), uniéndose a estas especies O. newiedii (NEU).

En la Tabla 5 observamos que tres especies comparten sólo el 7-O-glucósido de Isovitexina (8) y el 7-O-glucósido de Isoorientina (9). Además de estos dos compuestos, en el perfil que representa a estas tres especies (Figura 10) aparece en algunos ejemplares de O. erosa y O. psoraleoides (Tabla 4), por tal motivo en el perfil (Figura 10) este compuesto aparece en trazo incompleto.

En O. psoraleoides se encontró que ejemplares provenientes de Perú presentan diferencias en sus perfiles con respecto al resto de los perfiles observados. Resulta muy interesante destacar el parecido de

Figura 9. Perfil que representa las especies del grupo IV

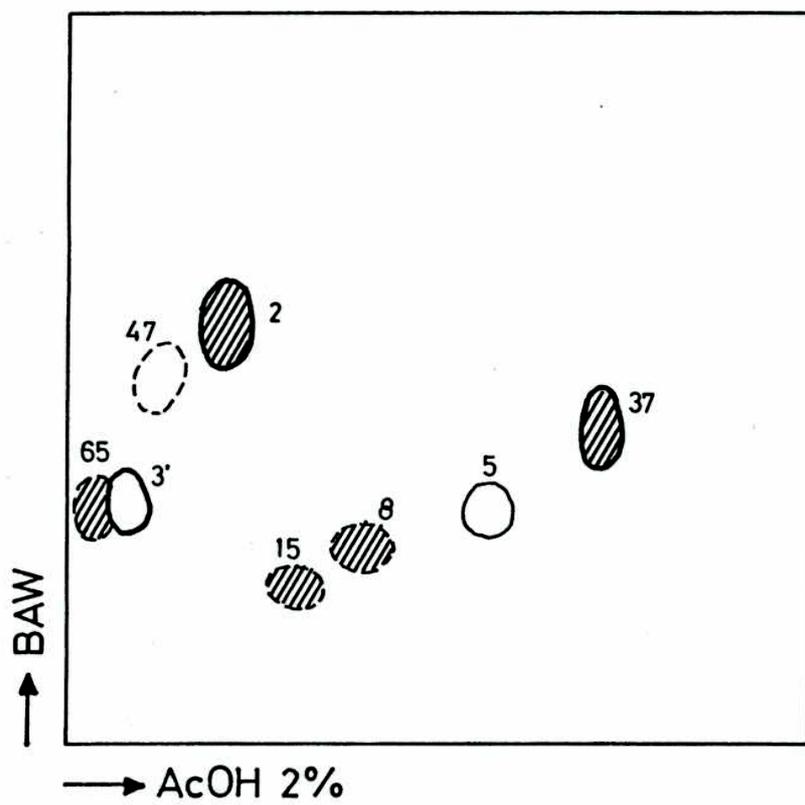
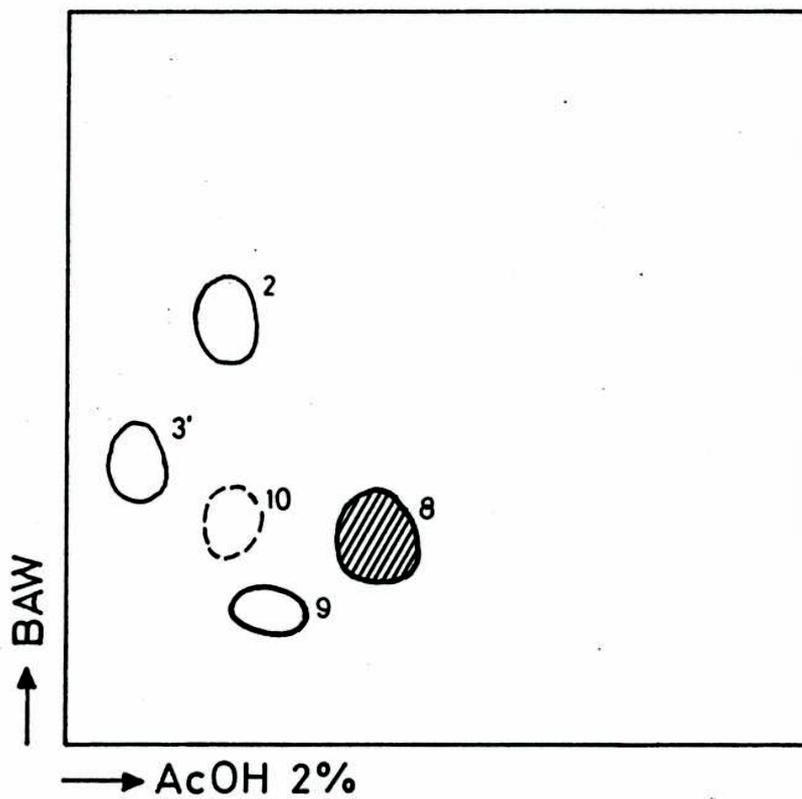


Figura 10. Perfil que representa las especies del grupo V



estos perfiles de Perú con el perfil cromatográfico de O. dispar.

3.1.1.2.6. O. glauca (GLA); O. lespedezioides (LES) y O. tesmannii (TES).

En el fenograma (Figura 5) podemos distinguir cierta afinidad entre O. lespedezioides (LES) y O. tesmannii (TES), a estas dos especies se asocian O. glauca (GLA).

El perfil (Figura 11) de estas tres especies se caracteriza por poseer Isovitexina (2) y el glucósido de Isoorientina (47) (Tabla 5), completando el perfil observamos que el compuesto Glucosil-rhamnosido de Isovitexina (13) aparece en más del 50% (Tabla 5), mientras que los compuestos 1, 3', 8 y 37 (Tabla 3) caracterizan a cada una de estas tres especies. Así O. glauca (GLA) presenta el compuesto 8, O. lespedezioides (LES) el compuesto 37 y O. tesmannii (TES) presenta los compuestos 1 y 3' (Tabla 3 y 5).

Finalmente en el fenograma podemos diferenciar otros dos pequeños grupos de especies afines.

3.1.1.2.7. O. juruensis (JUR) y O. rhombifolia (ROM).

En la figura 12 observamos que el perfil que representa a estas dos especies, se caracteriza por la presencia de Isovitexina (2) y el glucósido de C-glicósido de Apigenina (22) presentes en ambas especies. No se observan C-glicósidos de Luteolina ya que además de estos dos com-

Figura 11. Perfil que representa las especies del grupo VI

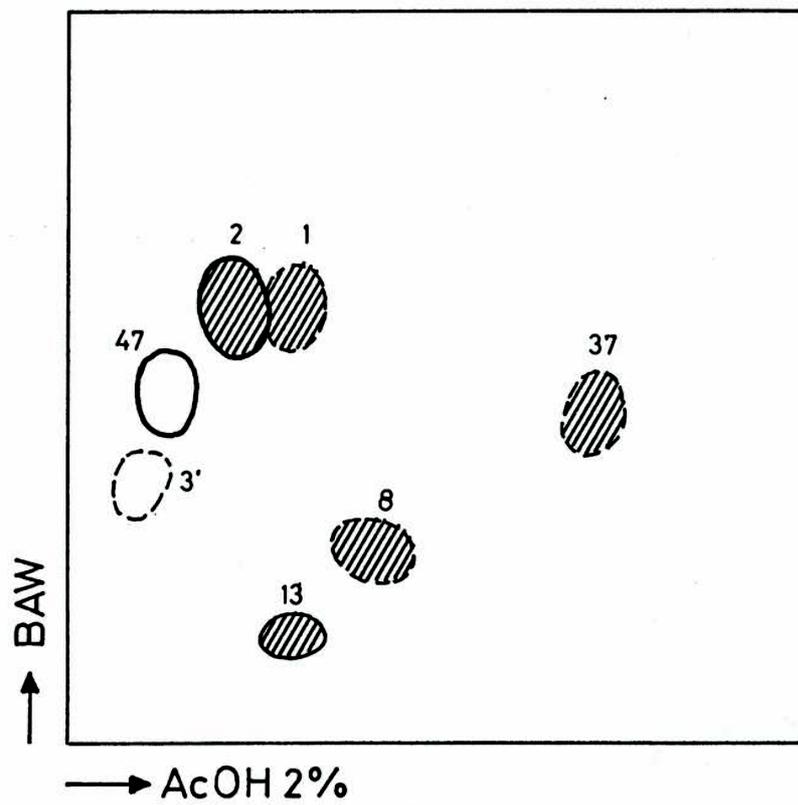
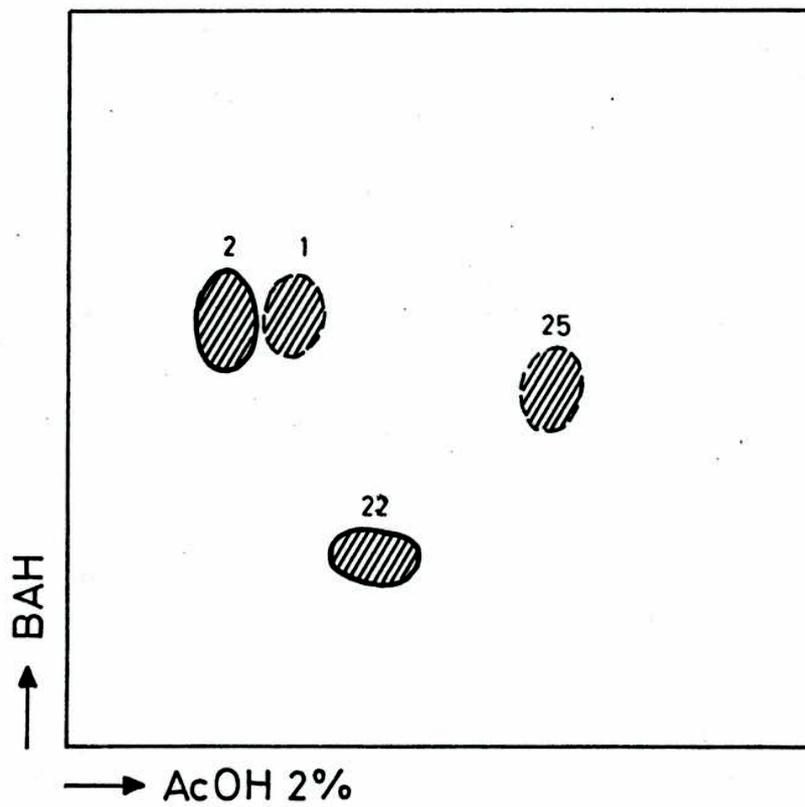


Figura 12. Perfil que representa las especies del grupo VII



puestos, completan el perfil general, los compuestos 25 y 1, ambos C-glicósidos de Apigenina. (Tabla 3).

3.1.1.2.8. O. elatior (ELA) y O. saltícola (SAL)

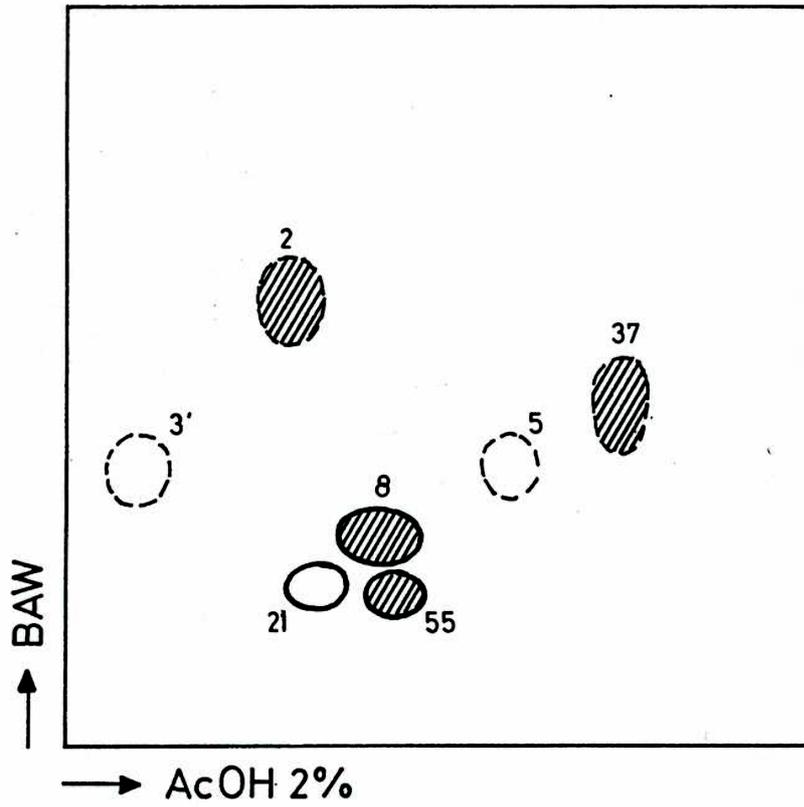
En la Tabla 5 observamos que estas dos especies comparten tres compuestos: el 7-O-glucósido de Isovitexina (8) y dos di-C-glicósidos: 7-O-glucósido de Lucenina (21) y 7-O-glucósido de Vicenina (55).

En el perfil general (Figura 13) además de estos compuestos se observan los compuestos 2 y 3' (Tabla 3) presentes en O. elatior (ELA), mientras que los compuestos 5 y 37 (Tabla 3) se observan en O. saltícola (SAL), (Tabla 5).

3.1.1.2.9. Especies no relacionadas entre sí.

Tanto en el fenograma como en la Tabla 5 se observa que quedan varias especies sin agrupar debido a que poseen una gran cantidad de compuestos propios que dominan sobre aquellos que son comunes. Dichas especies son: O. sepium (SEP); O. spruceana (SPR); O. poeppigii (POE); O. trianae (TRI); O. physocalyx (PHY); O. barrelieri (BAR); O. killipii (KIL); O. glaucifolia (GLU); O. tenuicalyculata (TEN); O. cytisoides (CYT); O. rosolata (ROS); O. hypopilina (HYP); O. sodivoi (SOD); O. crantensis (CRA); O. hassleri (HAS); O. rhombeo-ovata (ORO); O. sellowii (SEL); O. dispar (DIS) y O. alstonii (ALS).

Figura 13. Perfil que representa las especies del grupo VIII



3.1.1.3. Variación Intraespecífica

3.1.1.3.1. Variación intraespecífica en O. sellowii

La mayor variación intraespecífica se observó en O. sellowii, especie hexaploide con $2n=36$ cromosomas. Se estudiaron 30 ejemplares que corresponden a cuatro variedades distintas.

Se analizaron dos ejemplares de O. sellowii var. sellowii, un ejemplar de O. sellowii var. rosea, 26 ejemplares de O. sellowii var. diversifolia y un ejemplar de O. sellowii var. latifolia pertenecientes a distintas localidades de la Pcia. de Misiones y también de Paraguay.

Los individuos mencionados presentaron siete perfiles cromatográficos diferentes caracterizados como A, B, C, D, E, F y G, en la Figura 14. Los compuestos que los definen se detallan en la Tabla 6.

Sobre el mapa que se presenta en la Figura 14, se puede observar que los perfiles A y B son los más comunes; el perfil A predomina en el Dpto. Iguazú, mientras que el perfil B se observó en algunos ejemplares de herbario de la localidad de San Ignacio. En esta misma localidad además del perfil de tipo B, se encontraron los perfiles del tipo C, D, E y F, entre los ejemplares vivos analizados.

En la Tabla 6 se detalla la distribución de los compuestos en cada uno de los perfiles. Los compuestos encontrados son los siguientes: 7-0-gluc. de Isoorientina (5); 7-0-gluc. de Lucenina (21); 7-0-gluc-rh de Orientina (35); gluc-rh de Isovitexina (37); 7-4'-0-gluc-rh de Vitexina (38); 7-0-gluc-rh C-gluc de Apigenina (39); 7-0-gluc de Isovitexina (40); 7-0-gluc de Isovitexina (71).

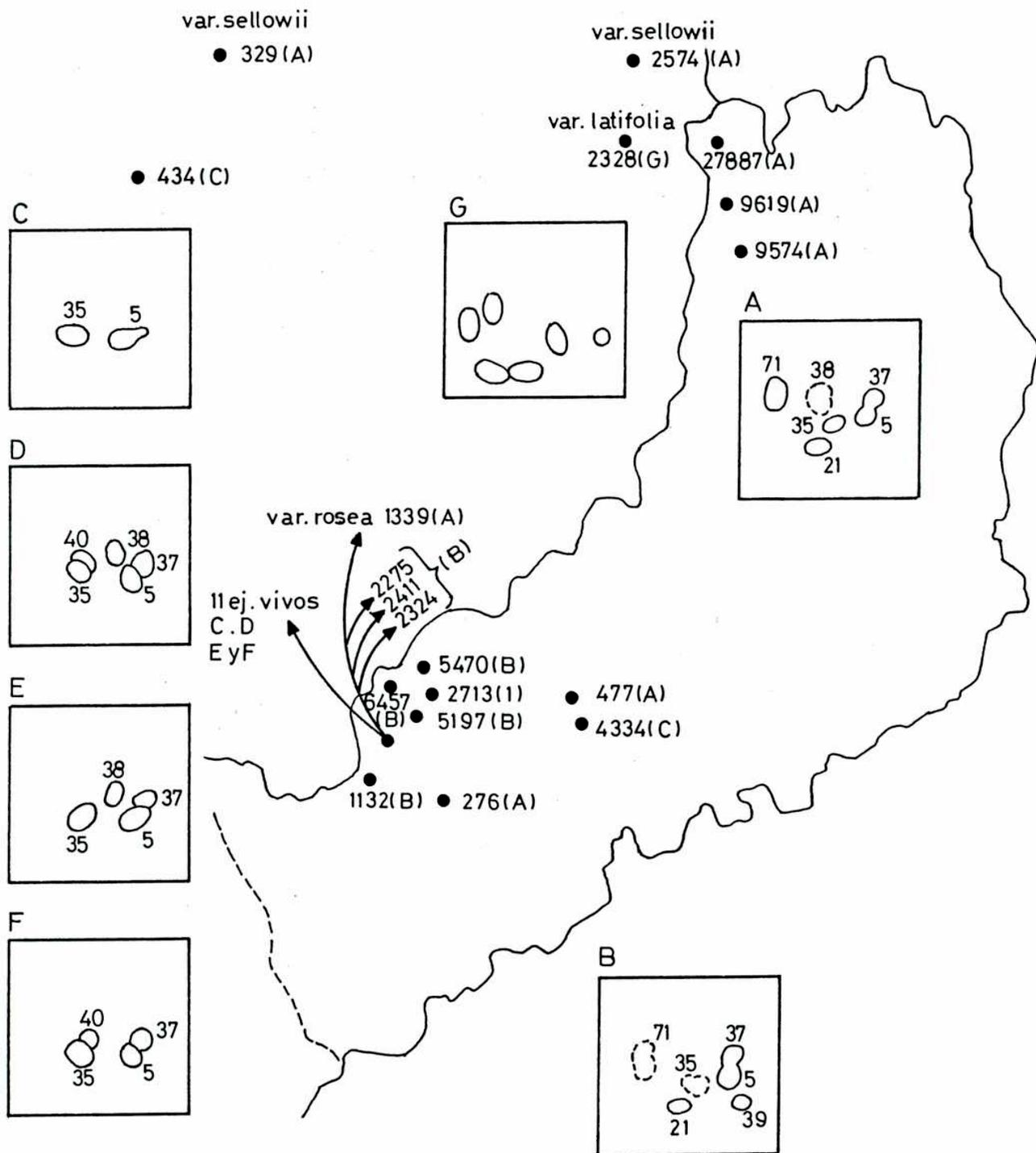
Tabla 6.- Distribución de los compuestos que caracterizan los perfiles de O. sellowii.

Tipo de perfil	C O M P U E S T O S							
	5 L	21 L	35 L	37 A	38 A	39 A	40 A	71 A
A	+	(+)	+	+	+			+
B	+	+	(+)	+		+		(+)
C	+		+					
D	+		+	+	+		+	
E	+		+	+	+			
F	+		+	+				

• Referencias: L: luteolina

A: apigenina

Figura 14. Mapa de distribución de los ejemplares de O. sellowii



* En donde no se indica la variedad, corresponde a O. sellowii var. *diversifolia*

Los perfiles A y B se distinguen de los demás por poseer los compuestos 21 y 71 aunque en concentraciones inversas en uno y otro perfil. Comparten también los compuestos 5, 35 y 37 (Tabla 3) y se diferencian entre sí por la presencia del glicósido 38 en el perfil A y del 39 en el tipo B.

El perfil C presenta sólo dos compuestos, el 5 y 35, ambos C-glicósidos de Luteolina (Tabla 3).

Los perfiles D, E y F son similares entre sí, ya que comparten los compuestos 5, 35 y 37, no obstante el perfil D, presenta además los compuestos 38 y 40, mientras que el perfil E presenta el compuesto 38, ausente en el perfil F en el cual aparece el compuesto 40 (Tabla 3).

El ejemplar de O. sellowii var latifolia presenta el perfil cromatográfico G, muy diferente a las otras variedades. Los estudios citológicos revelaron que es un dodecaploide. Esto justificaría la diferencia encontrada con los otros ejemplares de las otras variedades.

3.1.1.3.2. Variación intraespecífica en O. rhombeo-ovata.

Se analizaron ocho ejemplares provenientes de Misiones, Brasil y Paraguay, diferenciándose dos tipos de perfiles cromatográficos.

Los dos individuos de Paraguay, el individuo de Misiones y el de la localidad de Obraje Lupión de Brasil, presentaron un perfil cromatográfico con los compuestos 2 (Isovitexina), 8 (7-gluc de Isovitexina) y 11 (4' glucósido de Isovitexina), todos son C glicósidos de Apigenina. El compuesto 11 es exclusivo de esta especie y es una estructura rara en

el grupo ya que tiene la posición 4' ocupada.

Los cuatro individuos restantes del Brasil, presentaron un perfil básico diferente. Se identificaron seis compuestos: el compuesto 1 (7 glucósido de Vitexina); el compuesto 8 (7 glucósido de Isovitexina), el 3' (Isorientina), el compuesto 12 (7 glucósido de Isoorientina), el compuesto 13 (glucosil-rhamnosido de Isovitexina) y el 15 (7-O- gluc - rh de Isovitexina).

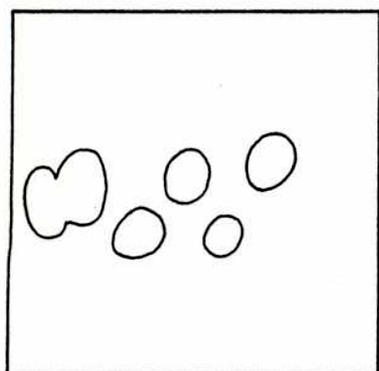
3.1.2. Sección Heterophyllum.

Esta sección de distribución casi exclusivamente brasilera, se caracteriza por el ensanchamiento del filoide del pecíolo de la hoja, en cuyo extremo se encuentran rara vez y generalmente sólo en estado juvenil, tres pequeños foliolos.

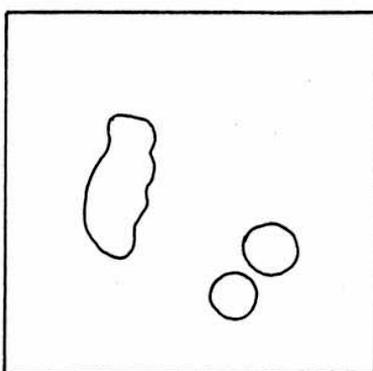
Knuth (1930) considera siete especies, de los cuales sólo se observó el perfil cromatográfico de O. leptopodes (Figura 15). Dos componentes de su perfil se corresponden con el 7-O-glucósido de Vitexina (1); con Isovitexina (2), muy frecuentes en las especies de la sección Thamno-
xys.

La hidrólisis del extracto de esta especie reveló sólo presencia de C-glicósidos.

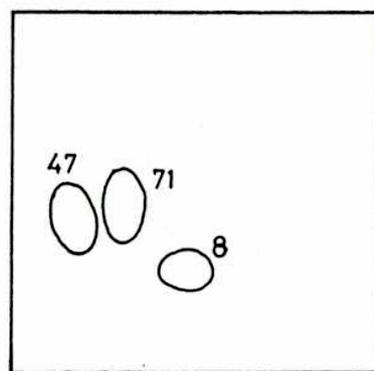
Figura 15. Perfiles que representan a las especies de la sección Holophylum.



O. ciliata

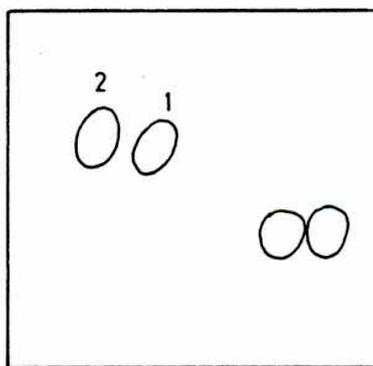


O. praetexta



O. renifolia

Perfil que representa a la especie de la sección Heterophylum.



O. leptopodes

3.1.3. Sección Holophyllum.

Knuth (1930) considera dentro de esta sección a 15 especies brasileras, subarborescentes, con hojas de lámina entera que se da por el aborto de los folíolos laterales.

Se analizaron los perfiles cromatográficos de tres especies O. ciliata, O. praetexta y O. renifolia, ilustrados en la figura 15, los cuales resultaron muy diferentes.

Para verificar el tipo de compuestos presentes en cada una de las especies se hidrolizaron los respectivos extractos.

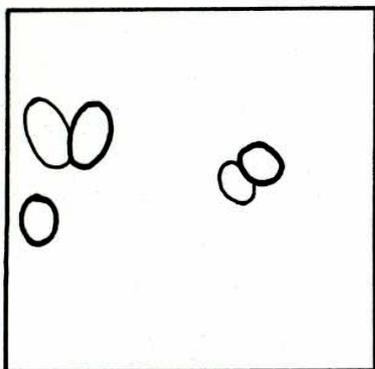
O. ciliata y O. renifolia poseen sólo C-glicósidos de flavonas mientras que O. praetexta posee flavonoles principalmente glicósidos de Miricetina y sólo pequeñas trazas de C-glicósidos (Del Pero Martínez y De Azkue, 1984).

El perfil de O. renifolia presenta tres compuestos, el 7-O-glucósido de Isovitexina (8), glucósido de Isoorientina (47) y 7-O-glucósido de Isovitexina (71), frecuentes en las especies de la sección *Thamnoxys* (Tabla 5).

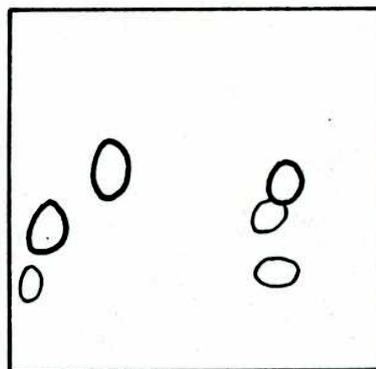
3.1.4. Sección Monoxalis.

Se caracteriza por especies subarborescentes, bajas con hojas de lámina entera. como el resto de las secciones arbustivas el centro de difusión es Sudamérica Tropical, pero su área de distribución llega hasta el Norte de México.

Figura 16. Perfiles que representan a las especies de la sección Monoxalis.



O. dichondraefolia



O. robusta

Knuth (1930) considera 11 sp, de las cuales se estudiaron sólo dos especies mexicanas, O. dichondraefolia y O. robusta. Los extractos hidrolizados de ambas especies mostraron la presencia exclusiva de C-glicósidos.

En la Figura 16 se presentan los perfiles individuales de cada una de las especies marcadamente diferentes. Allí se observa que con trazo grueso se señalan los cuatro compuestos que comparten.

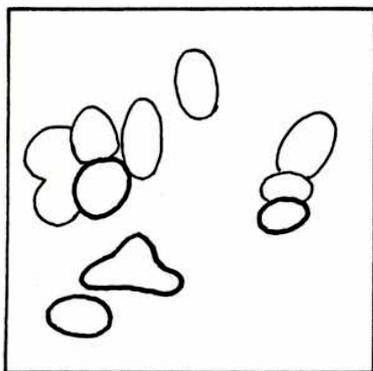
3.1.5. Sección Myriophyllum.

Esta sección abarca siete especies, subarborescentes, fácilmente reconocibles por su hábito, sus tallos son largos y mimbreados que se hallan densamente cubiertos por folíolos relativamente pequeños. La distribución es Sudamericana Tropical, como en todas las demás secciones subarborescentes, pero la mayoría de estas especies son brasileras (Knuth, 1930).

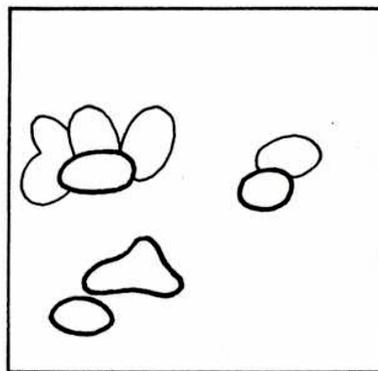
En la Figura 17 se presentan los perfiles cromatográficos de las tres especies estudiadas: O. confertissima, O. erioclados y O. myriophylla.

Se encontró que el contenido de flavonoides en las tres es relativamente homogéneo y está constituido por C-glicósidos. Se observa además una notable diferencia con los perfiles de la sección Thamnoxys.

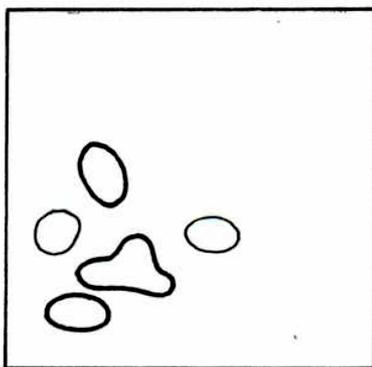
Figura 17. Perfiles que representan a las especies de la sección Myriophyllum.



O. confertissima



O. erioclados



O. myriophylla

3.1.6. Discusión.

Los resultados obtenidos muestran que las 46 especies arbustivas de la sección *Thamnoxys*, poseen C-glicósidos de las flavonas Apigenina y Luteolina. A pesar de esta aparente uniformidad en cuanto al tipo de flavonoides, se observó una gran diversidad de glicósidos debido a las diferentes sustituciones y asociaciones de los azúcares. Además, se encontró una baja repetición de los mismos ya que de los 41 compuestos detectados sólo el compuesto 2 (Tabla 3 y 5) se repite en el 80% de las especies estudiadas. Esto dificulta la definición de un perfil que caracterice a la sección.

Esta sección, aunque uniforme en cuanto al hábito de vida, es muy variable en otros caracteres morfológicos y además presenta una notable variación en el número y forma de los cromosomas sobre un mismo número básico $X=6$ (De Azkue, 1986). Del mismo modo parecen comportarse los flavonoides, ya que la gran diversidad de glicósidos observados ocurre sobre dos estructuras básicas: Apigenina y Luteolina.

La alta variación interespecífica encontrada indica que los flavonoides resultan de gran utilidad para la caracterización de entidades a niveles menores que sección, lo cual representa una importante aporte al tratamiento taxonómico del género. En el caso de *O. bahiensis*, *O. frutescens* y *O. herzogii*, contribuyen a mostrar afinidad. Químicamente estas especies se pueden considerar como una sólo entidad ya que presentan el mismo perfil cromatográfico. Estos resultados difieren del criterio de Knuth (1930) quien las considera diferentes y las ubica en tres series distintas dentro de la sección.

Los resultados obtenidos en el presente estudio indican que estas tres entidades parecerían estar taxonómicamente más cerca. Además estos datos en conjunto con las observaciones taxonómicas y citológicas (en prep. Dr. De Azkue) sugieren la posibilidad de que se trate de una misma entidad.

En el mismo sentido, es importante destacar la semejanza encontrada entre O. erosa, O. psoraleoides y O. dispar. En este grupo algunos de los individuos de O. psoraleoides mostraron afinidad con O. erosa y otros con O. dispar. Esta variación dentro de O. psoraleoides podría sugerir la existencia de un complejo que tiene dos extremos, uno en el Norte del país coincidente con O. erosa y el otro en Perú cercano a O. dispar; o bien que tal vez sólo existan dos entidades, O. erosa y O. dispar, mientras que O. psoraleoides representaría una variación geográfica de ambas ya que su perfil depende del área de donde proviene.

En otros casos sirvieron para marcar diferencias entre entidades, como por ejemplo entre O. propinqua y O. glaucifolia consideradas por Knuth (1930) como sinónimos. Ambas entidades muestran un contenido de flavonoides distinto que las caracteriza químicamente como entidades separadas. Esta misma situación ocurre con O. cytisoides y O. cratensis consideradas por el mismo autor como sinónimo de O. barrelieri; cada una de ellas muestran una identidad química clara.

A nivel infraespecífico se observaron variaciones en O. rhombeo-ovata y O. sellowii, resultando en esta última la más llamativa. Los siete perfiles encontrados en esta especie no mostraron correlación con las características morfológicas de las cuatro variedades taxonómicamente reconocidas, ni tampoco aparecieron razas químicas geográficamente

discreta.

La mayor variación se observó en O. sellowii var. diversifolia, la cual contiene seis de los siete perfiles establecidos, incluyendo aquellos correspondientes a las variedades sellowii y rosea, todas ellas hexaploides. El único perfil que se diferencia es el de la variedad dodecaploide: O. sellowii var. latifolia, posiblemente debido a la duplicación cromosómica. (Bohm, 1987).

Es claro que O. sellowii constituye un complejo poliploide y es probable que la variación química observada refleje los cambios genéticos producidos en los distintos estados de diferenciación subespecífica.

En este sentido, es importante destacar la semejanza encontrada entre el perfil de O. tenuicalyculata y el perfil más difundido de O. sellowii. De todas estas observaciones se podría sugerir a O. tenuicalyculata como posible antecesor de O. sellowii.

Las especies de las otras secciones arbustivas: *Holophyllum*, *Heterophyllum*, *Monoxalis* y *Myriophyllum*, también presentaron C-glicósidos de flavonas. Al igual que en la sección *Thamnoxys* las especies contienen perfiles específicos aunque sin la presencia de un elemento marcador de cada sección.

Myriophyllum es la sección que más uniformidad mostró entre sus especies constituyendo un grupo homogéneo en cuanto a su contenido de flavonoides. Se distingue fácilmente de las otras secciones y sus perfiles resultan más complejos que en aquellas. Esta diferencia coincide con ciertas características distintivas como por ejemplo el tallo mimbreado en contraste con tallos erectos en las otras secciones lo que sugiere que se trata de un grupo química y morfológicamente bien definido.

En el otro extremo se encuentra la sección Holophyllum donde las tres especies estudiadas presentan marcadas diferencias químicas. El dato más llamativo es la presencia dominante de dos glicósidos de Miricetina en O. praetexta (Del Pero Martínez y De Azkue, 1984), en contraste con el dominio de C-glicósidos de Apigenina y Luteolina. Además O. renifolia y O. ciliata que aunque con C-glicósidos, también poseen perfiles distintos. La diferencias químicas que existen entre estas tres especies coinciden con diferencias observadas desde el punto de vista anatómico, ya que la hoja de O. praetexta es simple mientras que la hoja de O. renifolia se forma a partir de la reducción de los otros dos folíolos. Esto revela un origen completamente diferente para las dos hojas. En Oxalis las variaciones de las hojas son muy importantes ya que de acuerdo a esto pueden formar grupos taxonómicamente infragenéricos (Lourteig, 1980). Por lo tanto la agrupación de estas especies en una misma sección merece ser revisada.

Los compuestos encontrados en O. renifolia se encuentran en algunas especies de la sección Thamnoxys, lo que plantea la posibilidad de incorporar esta especie en dicha sección. Esto estaría apoyado por las observaciones citológicas ya que O. renifolia presenta un cariotipo muy similar a O. linearis (sección Thamnoxys), en ambos casos está constituido por un número básico de $X=6$, con cromosomas metacéntricos y submetacéntricos (De Azkue, 1986). Además los híbridos entre estas dos especies resultaron fértiles.

Las relaciones de afinidad entre las secciones arbustivas o subarbustivas estarían reflejadas en la presencia de C-glicósidos de Apigenina y Luteolina en todas ellas. La única excepción es O. praetexta

en la cual dominan los glicósidos de miricetina. Este carácter químico es considerado primitivo (Harborne, 1977; Swain, 1975) y podría sugerir un valor ancestral de esta especie dentro del grupo.

3.2. Especies Herbáceas.

3.2.1. Especies herbáceas bulbosas.

Las especies provistas de bulbo aparecen en el género en las secciones americanas *Jonoxalis* y *Polyoxalis* y en todas las secciones africanas (Knuth, 1930). La división entre las especies de estos dos continentes se basa en las escamas del bulbo. Las especies del Viejo Mundo tienen escamas de protección y nutrición mientras que las del Nuevo Mundo poseen un sólo tipo de escamas que cumplen ambas funciones.

3.2.1.1. Sección *Jonoxalis*.

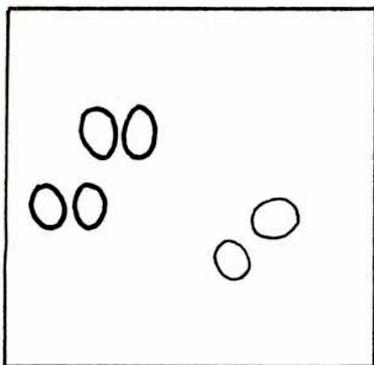
Knuth considera dentro de esta sección 121 especies, cuya distribución se extiende en Sudamérica extratropical atlántica y pacífica.

Se observaron los perfiles cromatográficos de nueve especies (Figura 18 a y b); *O. argentina*; *O. bipartita*, *O. debilis*, *O. hispida*, *O. jacquiniana*, *O. lobata*, *O. niederleiniana*, *O. paraguayensis* y *O. triangularis*.

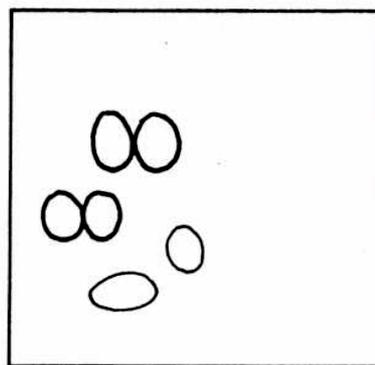
Se encontró un gran parecido entre los perfiles cromatográficos

Figura 18a. Perfiles de las especies afines de las secciones Jonoxalis y Polyoxalis.

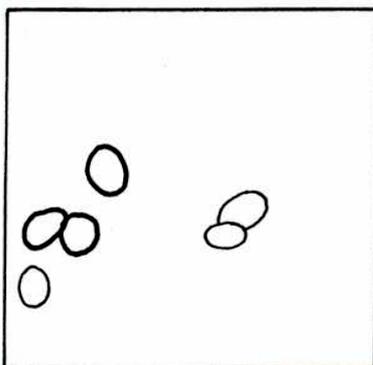
Sección Jonoxalis



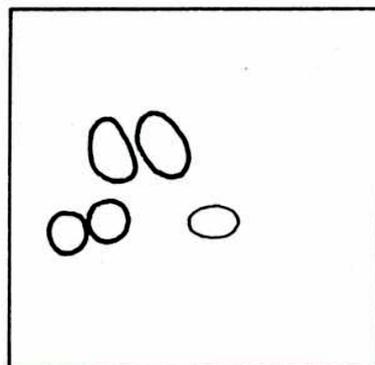
O. argentina



O. bipartita

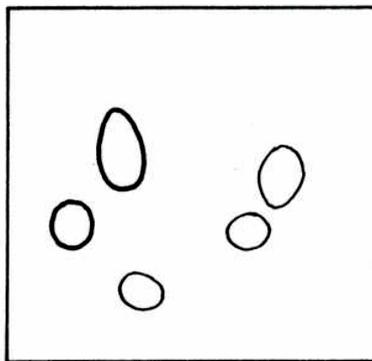


O. hispidula



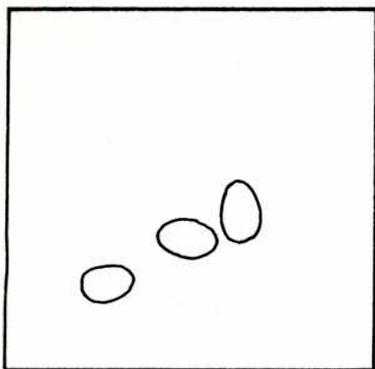
O. lobata

Sección Polyoxalis

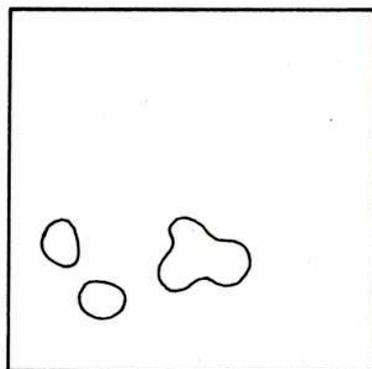


O. hernandezii

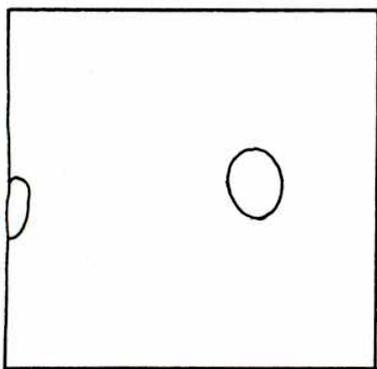
Figura 18b. Perfiles que representan a las especies de la sección Jonoxalis.



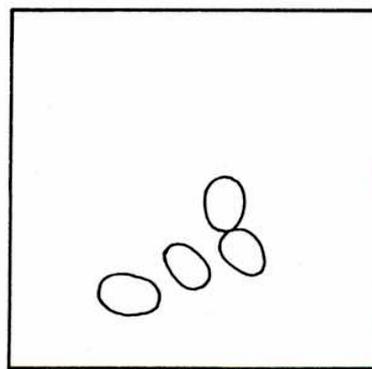
O. debilis



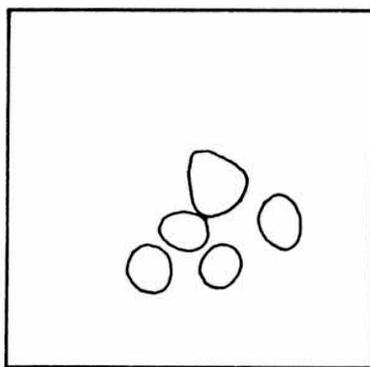
O. jacquiniana



O. niederleiniana



O. paraguayensis



O. triangularis

ficos de O. argentina, O. bipartita, O. hispidula y O. lobata. Las cuatro especies mantienen su propia identidad química pero comparten elementos conspicuos del perfil (Figura 18 a).

Mientras que las especies O. debilis, O. jacquiniana, O. niederleiniana, O. paraguayensis y O. triangularis, presentan perfiles diferentes que hasta ahora no han podido ser agrupados (Figura 18 b).

3.2.1.2. Sección Polyoxalis.

Esta sección muy afín a la anterior, incluye a 30 especies bulbosas, que habitan casi exclusivamente México, razón por la cual Knuth (1930) separa a estas especies de las de Jonoxalis.

Sólo se observó el perfil cromatográfico de la especie O. hernandezii, especie muy representativa de esta sección. El perfil cromatográfico de esta especie está relacionado con los perfiles de las especies O. lobata, O. bipartita, O. hispidula y O. argentina. (Figura 18 b).

3.2.1.3. Discusión.

Knuth (1930) separa las dos secciones sobre la base de su distribución geográfica. En una revisión más reciente Denton (1972) describe a la sección Jonoxalis como un grupo del Nuevo Mundo parcialmente localizada en México y Sudamérica. Reune aproximadamente 50 especies, incluyendo las especies de América Central, por consiguiente no separa a

estas especies en la sección Polyoxalis.

Los datos de flavonoides encontrados hasta ahora en las especies de estas dos secciones reflejan que existe cierta heterogeneidad entre los perfiles de las especies de Jonoxalis, sin embargo, la similitud observada entre la especie *O. hernandezii*, de Polyoxalis, con cuatro de aquellas pertenecientes a Jonoxalis estudiadas sugiere que podría tratarse de una sólo sección como propone Denton (1972).

3.2.2. Especies Herbáceas Caulescentes.

Dentro de este grupo se han estudiado especies de las siguientes secciones : Andicolae, Alpineae, Austroamericanae, Berteroanae, Capillares, Carnosa, Clematodes, Corniculatae, Laxae, Ortgiesii y Roseae.

Los resultados muestran una marcada diversidad en los perfiles de flavonoides, sin embargo se han encontrado afinidades entre secciones y entre especies de diferentes secciones, de acuerdo a lo cual se han ordenado para la presentación de los resultados y su discusión. De tal manera, las especies de aquellas secciones que no formaron parte de ningún grupo se describen separadamente en sus respectivas secciones: Sección Carnosa (3.2.2.1.); Sección Clematodes (3.2.2.2.); Sección Corniculatae (3.2.2.3.) y Sección Ortgiesii (3.2.2.4.).

Las secciones que resultaron más afines por su contenido de flavonoides son Alpineae, Berteroanae, Capillares, Laxae y Roseae, las cuales se discuten en el punto 3.2.2.5.

Finalmente se pudo distinguir dos grupos formados por especies de diferentes secciones. El primer grupo está formado por especies afines a O. corniculata, que incluye a O. bisfracta de la sección Clematodes, y a todas las entidades estudiadas de las secciones Andicolae y Austroamericanae, las que se discuten en el punto 3.2.2.6. El segundo grupo se constituyó con especies afines a O. tuberosa, que incluye especies de las secciones Carnosa, Clematodes y Ortigiesii y cuyas características se presentan en el punto 3.2.2.7.

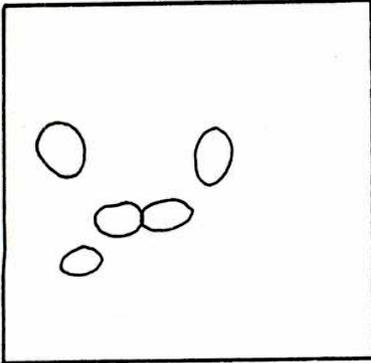
3.2.2.1. Sección Carnosa.

La sección Carnosa se caracteriza por especies que presentan tallos carnosos-leñosos, que muestran una adaptación xerofítica. Knuth incluye 26 especies, cuya distribución es netamente americana, principalmente en Chile norteño y sur del Perú, a menudo en la costa rocosa. El número básico cromosómico es $X=9$ (De Azkue, 1986).

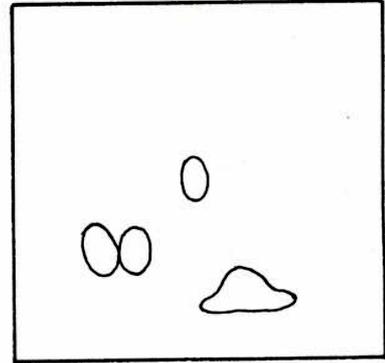
Se estudiaron los flavonoides de cinco especies: O. carnosa, O. gigantea, O. hankeana, O. phytoclados y O. peduncularis. Esta última especie se discute en el punto 3.2.2.6. por los motivos enunciados previamente.

De acuerdo a los perfiles de las cuatro especies presentados en la Figura 19, se observa que éstas son muy diferentes entre sí, ya que cada una presenta compuestos propios. O. carnosa, la especie que lleva el nombre de la sección, no comparte elementos de su perfil con las demás especies estudiadas.

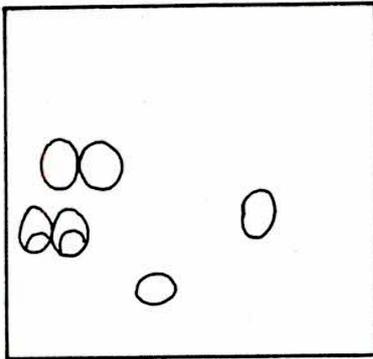
Figura 19. Perfiles que representan a las especies de la sección Carnosa.



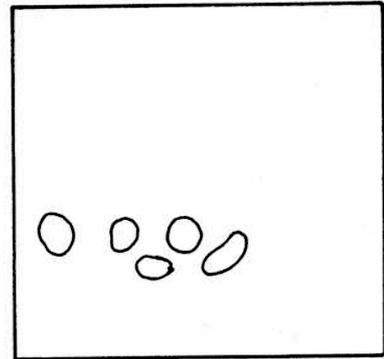
O. carnosa



O. gigantea



O. hankeana



O. phytoclados

Un aspecto interesante resultó la observación de ciertas similitudes entre las especies de esta sección provenientes de Chile tales como O. carnososa, O. gigantea y O. hankeana (Figura 19) y las especies de la sección Rosea que son estrictamente chilenas. (Figura 23) (3.2.2.5).

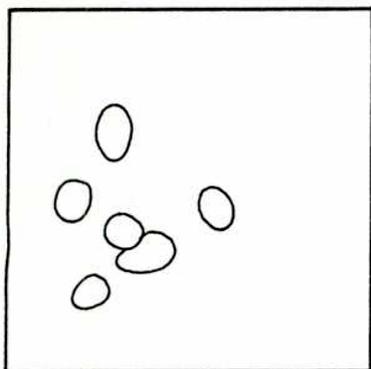
3.2.2.2. Sección Clematodes.

La sección Clematodes abarca según Knuth (1930) aproximadamente 25 especies, de las cuales pocas son endémicas de Sudamérica Atlántica, la mayoría se distribuyen en los estados pacíficos desde Colombia hasta el Norte de Chile. Estas especies se caracterizan por tallos decumbentes a trepadores y a veces suculentos. El número básico de cromosomas de la sección es de $X=5$ (De Azkue y Martínez, 1984). Se estudiaron los flavonoides en trece especies: O. clematodes, O. bisfrons, O. dumetorum, O. lotoides, O. mollis, O. scandes, O. subintegra, O. tabaconasensis, O. villosa, O. bisfracta, O. grisea, O. medicaginea y O. mollissima. Las últimas cuatro especies no se incluye en esta sección ya que por sus afinidades con otras se discuten en el punto 3.2.2.6.

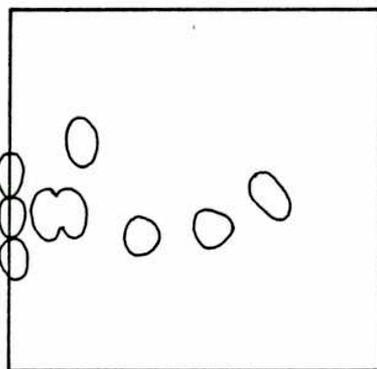
En la figura 20 a y b se observan los perfiles de las nueve especies restantes, las cuales son muy diferentes entre sí. Comparten pocos compuestos y además no es muy evidente la relación de estas especies con O. clematodes.

La hidrólisis de los extractos reveló la presencia de C-glicósidos en todas las especies.

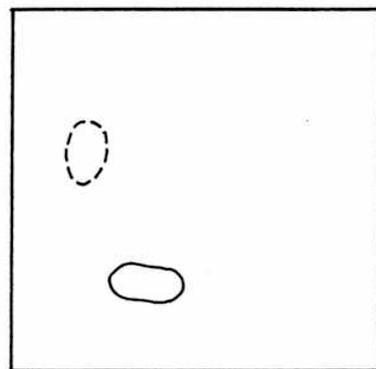
Figura 20a. Perfiles que representan a las especies de la sección Clematodes.



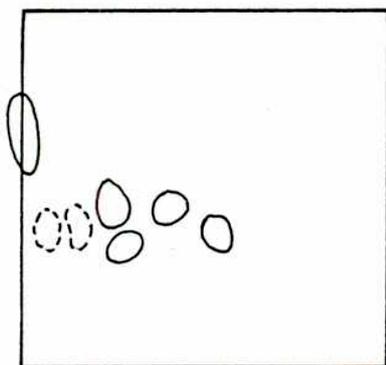
O. clematodes



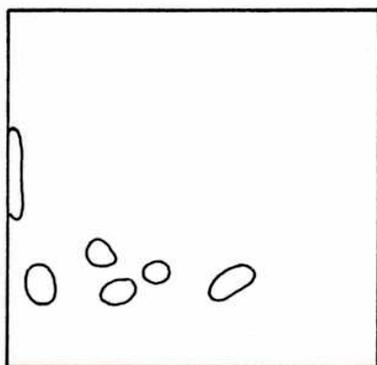
O. bifrons



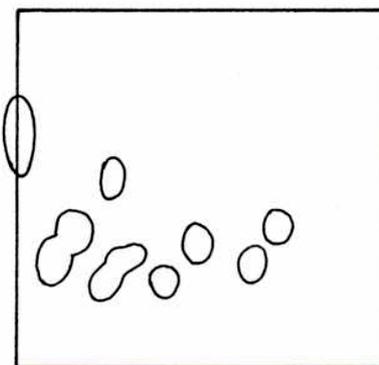
O. dumetorum



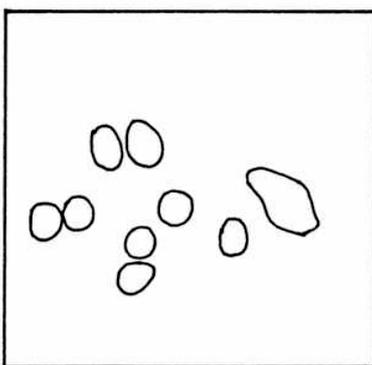
O. lotoides



O. mollis

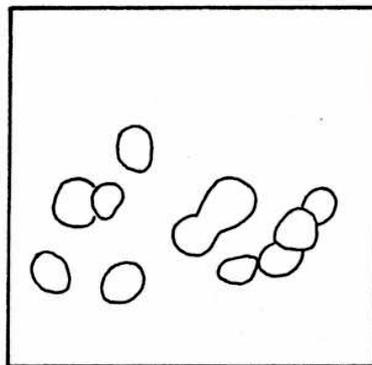
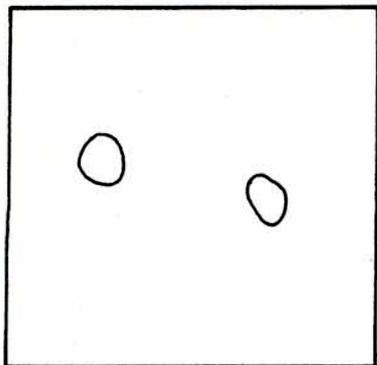


O. scandens

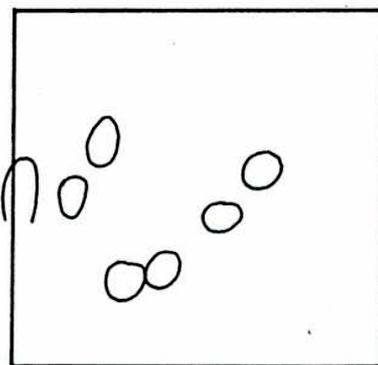


O. subintegra

Figura 20b. Perfiles que representan a las especies de la sección Clematodes.



O. tabaconasensis



O. villosa

3.2.2.3. Sección Corniculatae.

Esta sección está caracterizada por especies de tallos decumbentes o levemente ascendentes, más raramente erguidos, Knuth (1930) considera 29 especies que viven en Norteamérica y Sudamérica a excepción de la casi cosmopolita O. corniculata.

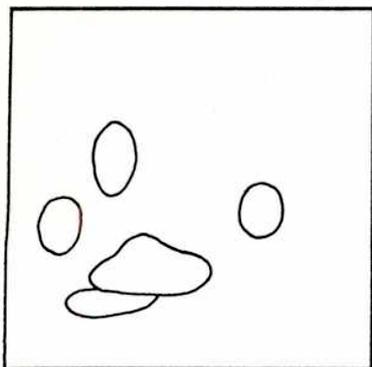
El número básico de la sección es $X=6$ (Eiten, 1963), se observaron los perfiles de las especies: O. grandis, O. nahuel-huapensis, O. petrophila, O. priceae y O. stricta (Figura 21).

En la Figura 21 observamos que dentro de las especies de esta sección, O. stricta comparte más del 50% de sus compuestos con O. priceae, apoyando la afinidad morfológica que también presentan. Es muy notable, por otro lado las diferencias entre perfiles que presentan las especies O. grandis, O. nahuel-huapensis y O. petrophila.

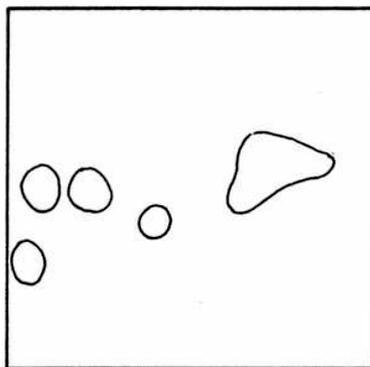
3.2.2.4. Sección Ortgiessi.

La sección Ortgiessi representa según Knuth (1930) un pequeño grupo de 11 especies que se caracterizan por sus tallos aéreos, carnosos, caedizos. Su área de distribución se extiende desde Panamá hasta Perú y Argentina. El número básico característico de esta sección es $X=7$, (Marks, 1956). Se analizaron ocho especies: O. ortgiessi, O. fendleri, O. longissima, O. metilotoides, O. oblongiformis, O. phaeotricha, O. phaeotricha, O. spiralis, O. tuberosa var. unduavensis y, según el INIPA, Banco de Germoplasma de Cajamarca, Perú, O. tuberosa var. sumbatina. Esta última

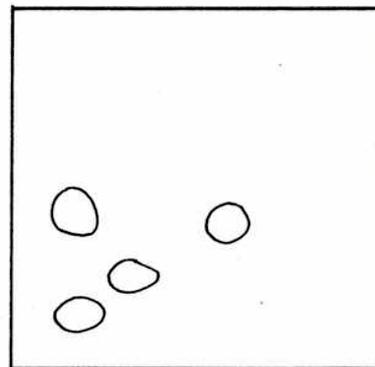
Figura 21. Perfiles que corresponden a las especies de la sección Corniculatae.



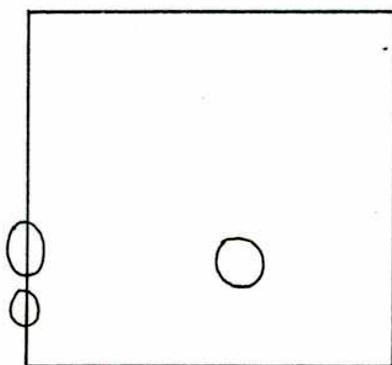
O. corniculata



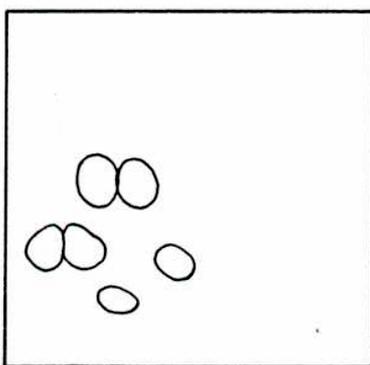
O. grandis



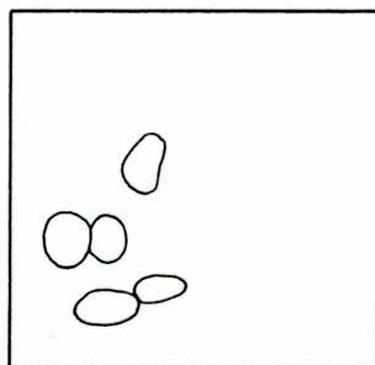
O. nahuel-huapensis



O. petrophila

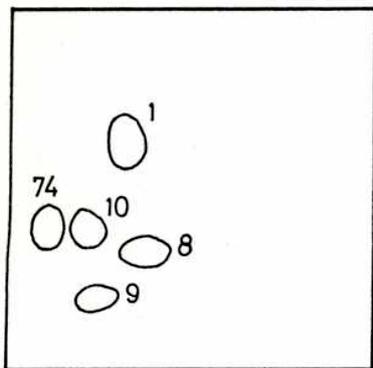


O. priceae

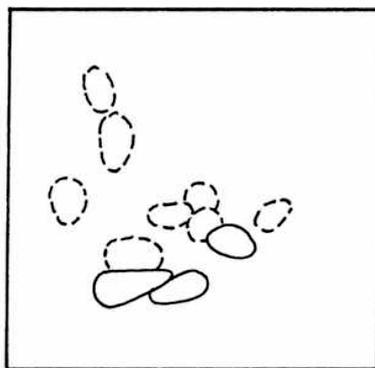


O. stricta

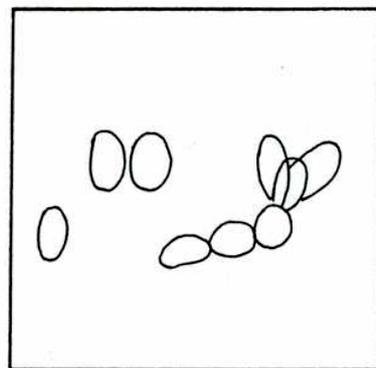
Figura 22. Perfiles que representan a las especies de la sección *Ortgiesii*.



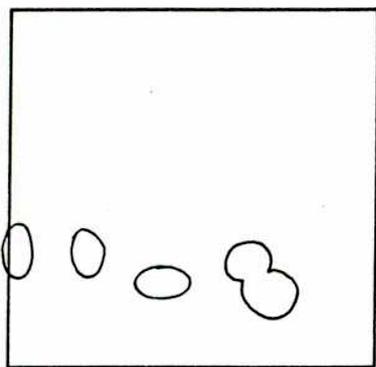
O. ortgiesii



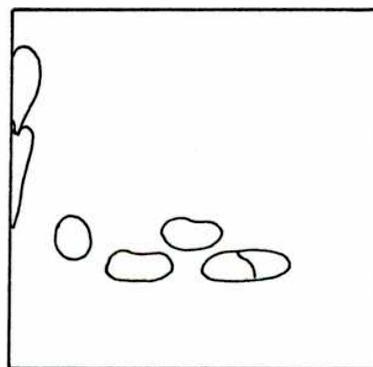
O. fendleri



O. longissima



O. melilotoides



O. phaeotricha

forma parte del grupo de especies que se discute en el punto 3.2.2.7.

Se examinaron los perfiles de tres ejemplares de O. ortgiesii y no se observaron diferencias significativas entre ellos. En su perfil cromatográfico (Figura 22) se identificaron los compuestos 7-O-glucósido de Vitexina (1), 7-O-glucósido de Isovitexina (8), 7-O-glucósido de Isoorientina (9 y 10), pero además de estos compuestos se encontró un compuesto nuevo en el grupo, numerado como 74 (Tabla 3).

El resto de las especies analizadas, mostraron perfiles muy diferentes entre sí y distintos al perfil de O. ortgiesii, especie que lleva el nombre de esta sección.

3.2.2.5. Sección Alpineae, Berteroanae, Capillares, Laxae y Roseae.

Se incluyen en este subtítulo, un grupo de especies herbáceas que se encuentran en la región chilena y que por sus flavonoides resultaron afines. Las especies de las secciones Laxae, Roseae y Berteronae viven en tierras cultivadas y en precordillera. En las cordilleras más altas se encuentran las especies de la sección Capillares y en las montañas altas chileno-argentinas las especies de la sección Alpineae.

3.2.2.5.1. Sección Alpineae.

Esta sección habita la región alpina de la cordillera Chilena y abarca con catorce especies formas muy características, con adaptaciones

ciones a condiciones alpinas (Knuth, 1930)

Se analizó el perfil cromatográfico de la especie O. muscoide que se presenta en la Figura 23 y se detectó solamente presencia de C-glicósidos.

3.2.2.5.2. Sección Berteroanae.

Esta sección se caracteriza por especies con tronquitos bajos, carnosos y la zona de distribución apenas traspasa los límites chilenos. Abarca once especies de las cuales se observó el perfil cromatográfico de O. subacaulis (Figura 23). También esta especie contiene sólo C-glicósidos de flavonas.

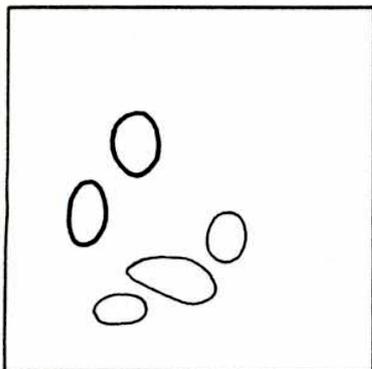
3.2.2.5.3. Sección Capillares.

Esta sección abarca veintiún especies, en general anuales, rara vez perennes de tallo corto y numerosas hojas a menudo pecíolos filiformes. Las formas de hábito a menudo relativamente raquíptico pertenecen al Norte de Chile y especialmente a la cordillera.

Se observaron los perfiles cromatográficos de las especies O. nubigena y O. pycnophylla (Figura 23). Comparten tres compuestos, también presentes en las especies mencionadas de las secciones Alpineae y Berteroanae. Estos compuestos están marcados con trazo más grueso en la Figura 23.

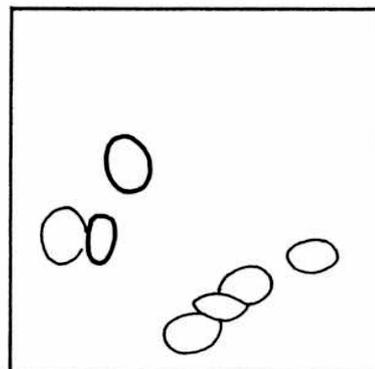
Figura 23. Perfiles que corresponden a las especies de la sección Roseae, Laxae, Berteroanae, Alpineae y Capillares.

Sec. Alpineae



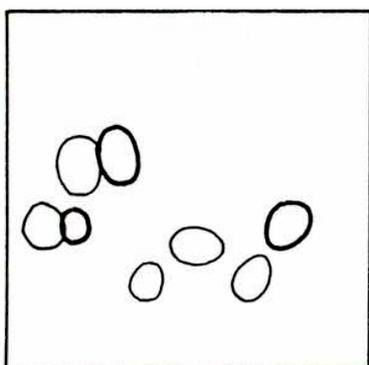
O. muscoides

Sec. Berteroanae



O. subacaulis

Sección Capillares

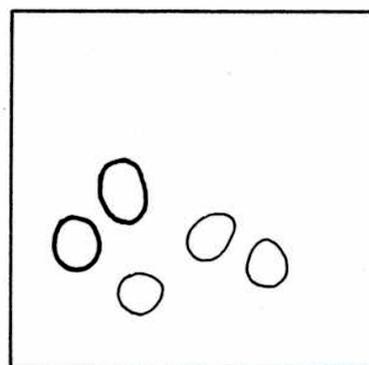


O. nubigena



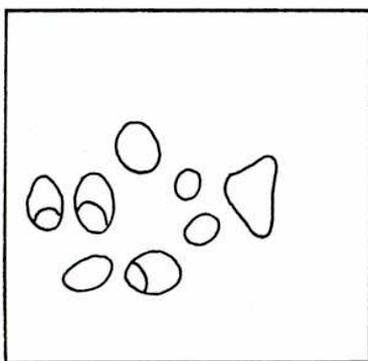
O. pycnophylla

Sec. Laxae

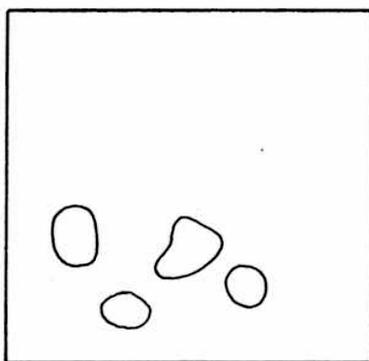


O. valdivensis

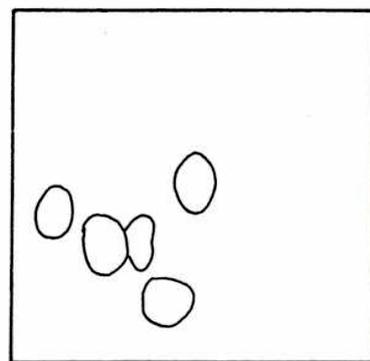
Sección Roseae



O. lineata



O. polyantha



O. rosea

3.2.2.5.4. Sección Laxae.

Las especies de esta sección son morfológicamente muy afines a las especies de la sección Berteroanae. Knuth (1930) incluye diecinueve especies, con un área de distribución que se extiende principalmente por Perú y Chile.

Se contó con material de O. valdiviensis cuyo perfil cromatográfico se presenta en la Figura 23; esta especie comparte compuestos con las especies: O. subacaulis (Figura 23) (Sección Berteroanae), O. muscoides (Sección Alpineae) y con O. nubigena y O. pycnophylla (Sección Capillares) (Figura 23).

3.2.2.5.5. Sección Roseae.

Esta sección es afín morfológicamente a las secciones Berteroanae y Laxae, incluye a quince especies con tallos herbáceos, aéreos, cortos, el área de distribución está estrictamente restringida a Chile.

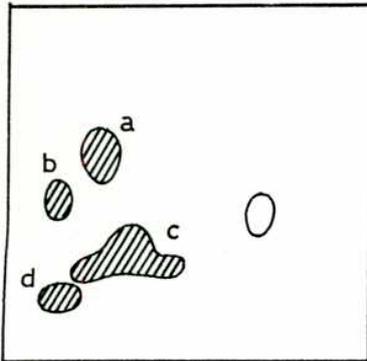
Se observaron los perfiles cromatográficos de las especies O. lineata, O. polyantha y la especie tipo O. rosea (Figura 23).

Las tres especies presentan perfiles diferentes y no se observa afinidad química en cuanto a flavonoides con las especies de las secciones Berteroanae y Laxae.

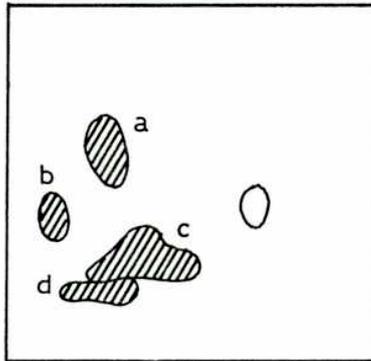
3.2.2.6. Especies afines a O. corniculata.

Figura 24. Perfiles que corresponden a las especies afines a O. Corniculata

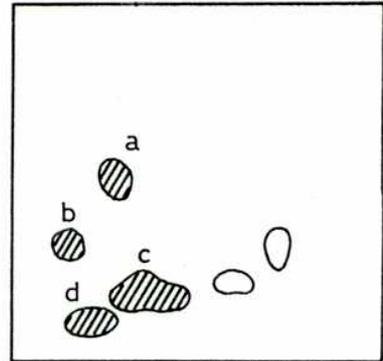
Sec. Corniculatae

O. corniculata

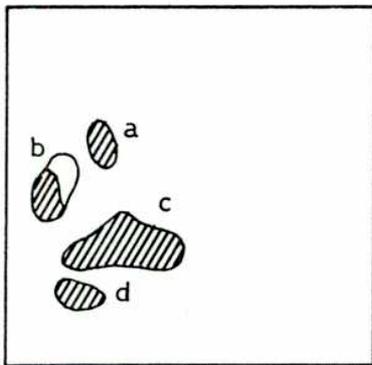
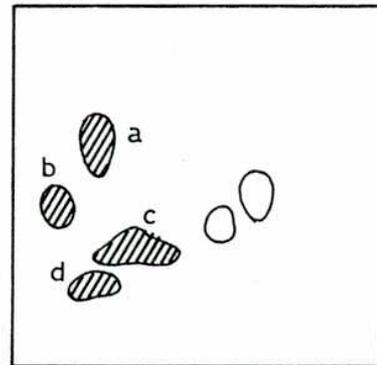
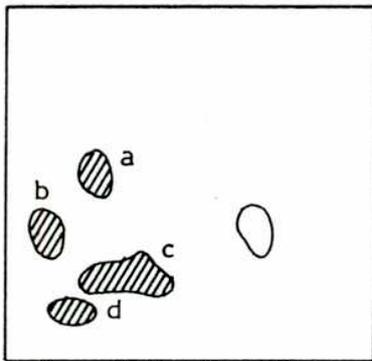
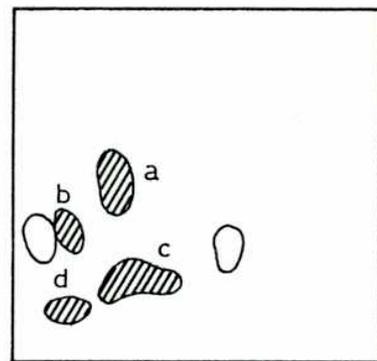
Sec. Clematodes

O. bisfracta

Sec. Andicolae

O. paludosa

Sección Austroamericanae

O. commersoniiO. filiformisO. montevidensisO. serpens

Se observó que el perfil de la especie O. corniculata, es llamativamente similar a las especies: O. paludosa (Sección Andicolae); O. comersonii, O. filiformis, O. montevidensis y O. serpens (Sección Austroamericanae) y O. bisfracta (Sección Clematodes).

Los perfiles de estas especies (Figura 24) mostraron gran afinidad entre ellas formando un grupo muy homogéneo. Se caracterizan por la presencia común a todas, de cuatro C-glicósidos de Apigenina y Luteolina. Caracterizados tentativamente como mono C-glicósidos (a y b) y di C-glicósidos (c y d).

3.2.2. 7. Especies afines a O. tuberosa.

Las especies que mostraron perfiles afines a O. tuberosa son: O. grisea, O. medicaginea, O. mollissima, O. oblongiformis, O. peduncularis y O. spiralis. (Figura 25).

Se observaron los perfiles cromatográficos de siete ejemplares de O. tuberosa incluyendo las variedades O. tuberosa var. sumbatina y O. tuberosa var. unduavensis (Figura 25).

Los compuestos presentes en O. tuberosa var. sumbatina son todos C-glicósidos de Apigenina y se identificaron como: Isovitexina (2), Isoorientina (5), Vitexina (65), glucósido-C-glicósido de Luteolina (68), 7-4'-O-glucósido de Orientín (67) y glucósido de Isovitexina (25). Además de estos compuestos se observan en el perfil (Figura 25), otros tres C-glicósidos característicos de esta especie, son los compuestos 72, 73 y 75 (Tabla 3)

O. tuberosa var. unduavensis posee un perfil más sencillo en cuanto al número de compuestos que la var. sumbatina. Contiene cuatro glicósidos comunes a ambas que son 2, 72, 5 y 25 más un C-glicósido propio denominado B, también de Apigenina (Figura 25).

O. grisea (Figura 25) de la sección Clematodes, presenta un perfil sin variación entre individuos con nueve glicósidos: Isovitexina (2), Isoorientina (3'), 7-O-glicósidos de Isoorientina (5), 7-O-glicósido de Isovitexina (8), el glicósido de Isovitexina (25), 7-O-glu-C-gli de Apigenina (73), 7-O-glu de Orientina (75) y dos C-glicósidos de Apigenina individualizados como A y B presentes también en O. tuberosa var. unduavensis (Tabla 7). Mientras que O. medicaginea (Figura 25) de la misma sección, posee un perfil más simple con sólo cuatro glicósidos comunes a O. tuberosa (Tabla 7) y no muestra variación individual.

En el perfil que caracteriza a O. mollissima, (Figura 25), incluido también en la sección Clematodes, se identificaron los compuestos: Isovitexina (2), Isoorientina (3'), Vitexina (65), en menor cantidad el O-glicósido de C-glicósido de Luteolina (68), también es muy importante la presencia de los C-glicósidos 72, 73 y 75 (Tabla 3 y 7) característicos de O. tuberosa. Se observaron diez ejemplares de esta especie y se encontraron pequeñas diferencias entre individuos. Los seis ejemplares provenientes de Tucumán, Jujuy y Salta son los que mostraron mayor afinidad química con O. tuberosa, los cuatro restantes de Bolivia y Perú mostraron perfiles más sencillos, con ausencia de algunos glicósidos característicos de O. tuberosa (Tabla 7), aunque mantienen compuestos básicos del grupo.

O. oblongiformis de la sección Ortgiessi, comparte con

O. tuberosa varios de sus compuestos. En el perfil que representa esta especie (Figura 25) se observan los compuestos 2, 3', y 25 presentes en O. tuberosa y en todas las especies mencionadas afines a ésta. Además de estos cuatro compuestos presenta otros dos C-glicósidos que distinguen a esta especie (E y F). (Tabla 7).

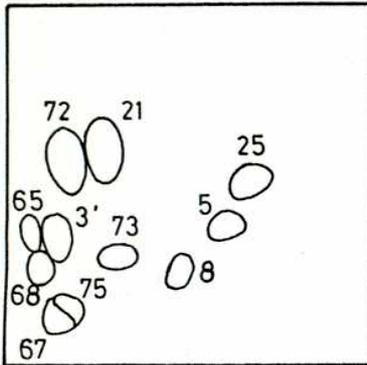
O. peduncularis clasificado por Knuth (1930) en la sección carnosa contiene los compuestos 2, 3', 5 y 68 (Tabla 3), también presentes en O. tuberosa (Tabla 7). Es notable la diferencia que presenta esta especie respecto a O. carnosa, O. cinerea, O. gigantea y O. hankeana de la misma sección (Figura 19), mientras que por el contrario comparte el 37% de los compuestos del perfil con O. tuberosa (Figura 25).

En O. spiralis, de la sección Ortgiesii, se observó una notable variación intraespecífica. Sin embargo algunos ejemplares provenientes de Jujuy, Bolivia y Perú resultaron semejantes a las dos variedades de O. tuberosa (Figura 25). El ejemplar de Jujuy (Tabla 7, nº 22428) posee los compuestos 2, 3', 67, 68, 73 y 75 característicos de O. tuberosa var. sumbatina; los otros individuos citados se asemejan más a la var. un-duavensis aunque comparten los caracteres con la var. sumbatina y contienen los glicósidos 2, 3', 5 y 25 (Tabla 7). Esta variación encontrada en O. spiralis posiblemente sea debido a que es una especie poliploide con una extensa distribución geográfica.

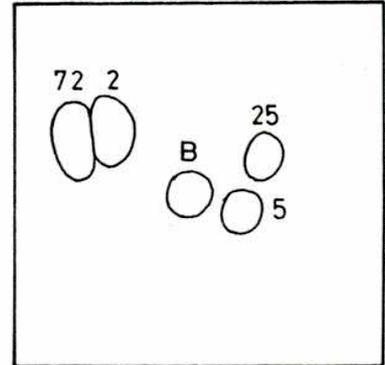
Tabla 7.

		2	3'	5	8	9	10	25	65	67	68	72	73	74	75	A	B	C	E	F	G	H
<i>O. tuberosa</i>																						
var. <i>sumbatina</i>	5128	+	+	+	+			+	(+)	+	+	+	+		+							
	1335	+	+	+	+			+	(+)	+	+	+	+		+							
	267371	+	+	+	+			+	(+)	+	+	+	+		+							
	1349	+	+	+	+			+	(+)	+	+	+	+		+							
<i>O. tuberosa</i>																						
var. <i>unduavensis</i>	357640	+			+			+				+					+	+				
	433827	+			+			+				+					+	+				
<i>O. grisea</i>																						
	9779	+	+	(+)	+			+					+		+	+	+					
	9899	+	+	(+)	+			+					+		+	+	+					
	9300	+	+	(+)	+			+					+		+	+	+					
	4526	+	+	(+)	+			+					+		+	+	+					
<i>O. medicaginea</i>																						
	1387	+	+	+				+														
	1458	+	+	+				+														
	1359	+	+	+				+														
	1362	+	+	+				+														
	1388	+	+	+				+														
	1386	+	+	+				+														
	3040	+	+	+				+														
<i>O. mollissima</i>																						
	132252	+	+	(+)				(+)	+	+	(+)	+	+		+							
	2760	+	+						+	+		+	+		+							
	98600	+	+	(+)					+	+	(+)	+	+		+							
	99709	+	+						+	+	(+)	+	+		+							
	182981	+	+		+					+	+	+	+		+							
	19750	+	+									+	+		+							
	3913	+	+	+	+			+														
	1372	+	+					+														
	1360	+	+					+														
	1380	+	+					+														
<i>O. oblongiformis</i>																						
	1377b	+	+	+				+													+	+
	1377c	+	+	+				+													+	+
	1375b	+	+	+				+													+	+
	1575d	+	+	+				+													+	+
	1535	+	+	+				+													+	+
<i>O. peduncularis</i>																						
	277858	+	+	+							+						+					+
	412244	+	+	+							+						+					+
<i>O. spiralis</i>																						
	34069	+	+	+				+														
	198173	+	+	+				+														
	6804	+	+	+				+														
	22428	+	+							+	+		+		+							

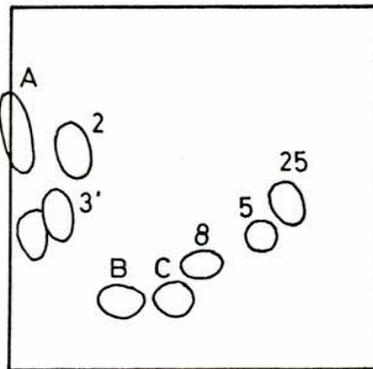
Figura 25. Perfiles que corresponden a las especies afines a O. tuberosa.



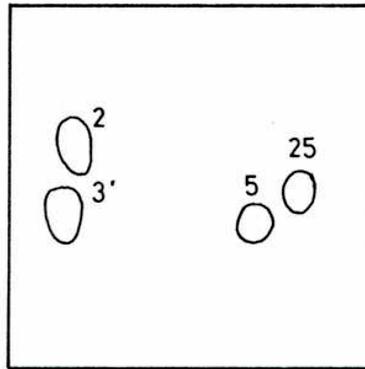
O. tuberosa var. sumbatina



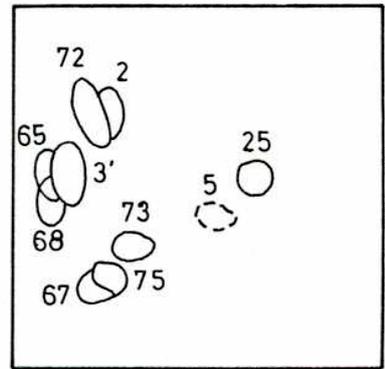
O. tuberosa var. unduavensis



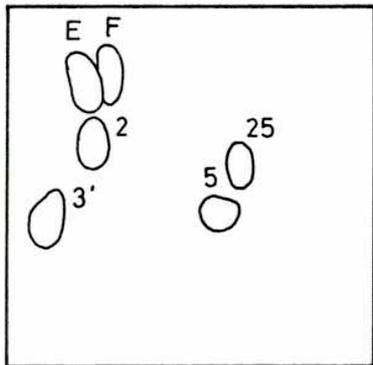
O. grisea



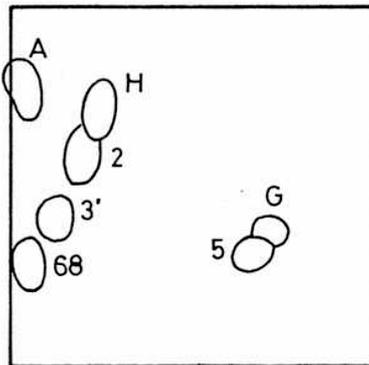
O. medicaginea



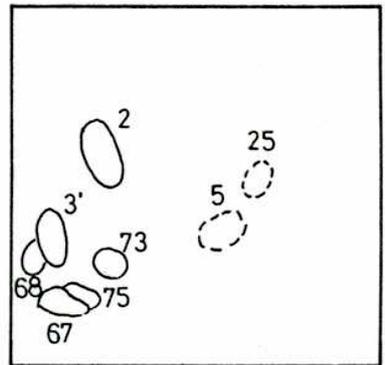
O. mollissima



O. oblongiformis



O. peduncularis



O. spiralis

3.2.2.8. Discusión.

Como ocurre en las especies arbustivas, este gran grupo de especies herbáceas caulescentes han presentado principalmente C-glicósidos de flavonas ya que en un estudio previo, en dos especies se identificaron flavonoles (Martínez y De Azkue, 1984). La gran diversidad en la combinación de C-glicósidos de Apigenina y Luteolina da por resultado una variedad de perfiles cuyos patrones cromatográficos no definen cada una de las secciones propuestas por Knuth (1930).

En el caso de las secciones: *Alpineae*, *Berteroanae*, *Capillares* y *Laxae*, esta afinidad química se corresponde con las características morfológicas. En contraste, las especies de la sección *Roseae*, estrictamente chilenas y afines morfológicamente a las especies de las secciones *Laxae* y *Berteroanae*, presentan perfiles similares a aquellas especies chilenas de la sección *Carnosa* de la cual se distingue morfológicamente. Este hecho muestra una relación entre la distribución geográfica y el perfil de flavonoides semejante a la encontrada en la familia *Restionaceae* en donde el contenido de flavonoides de algunas especies responde a su origen geográfico independientemente de su posición sistemática (Harborne, 19779).

Con respecto a los grupos de especies afines, el primer grupo formado por especies afines a *O. corniculata*. Esta especie, que lleva el nombre de la sección correspondiente, presentó un perfil cromatográfico muy diferente a las especies: *O. grandis*, *O. nahuel-huapensis*, *O. petrophila*, *O. priceae* y *O. stricta*, clasificadas por Knuth (1930) en la misma sección. Por el contrario, su perfil es muy similar a otras especies

que Knuth (1930) ubica en las secciones: Andicolae (O. paludosa), Austroamericanae (O. commersonii, O. filiformis, O. montevidensis y O. serpens) y Clematodes (O. bisfracta). Otras dos especies, O. refracta y O. niederleinii, también incluidas por Knuth (1930) en la sección Corniculatae fueron motivo de un estudio previo (Martínez y De Azkue, 1984). La presencia de flavonoles en sus perfiles define una marcada diferencia química tanto con las especies afines a O. corniculata como con las que quedan incluidas en la sección Corniculatae.

Estos resultados coinciden con la revisión que Eiten (1963) propone para la sección Corniculatae. En su estudio, este autor considera dentro de la sección, sólo aquellas especies afines a O. corniculata, entre las que figuran O. paludosa (Sección Andicolae), O. sexenata (O. commersonii, de la sección Austroamericanae) y O. bisfracta (Sección Clematodes).

El segundo grupo está integrado por especies afines a O. tuberosa. Esta especie, incluida en la sección Ortgiesii por Knuth, es la especie de mayor interés económico dentro del género. Debido a su rico contenido en proteínas y lípidos (Wu-Leung y Col., 1961; King y Gertroff, 1987), constituye una fuente importante de alimentos en regiones donde otros cultivos están restringidos. Se ha domesticado en los Andes y se cultiva desde Venezuela a Argentina entre los 2000 y 4500 m.s.m. mostrando una gran capacidad de adaptación a estas altitudes. (Hodge, 1951; Cardenas, 1969; King, 1987).

El estudio de los flavonoides coinciden plenamente con observaciones citológicas y morfológicas, aportando nuevos aspectos al posible origen de esta especie.

En primer lugar, es importante destacar que el perfil de O. tuberosa no muestra similitud con el perfil de O. ortgiesii, especie que lleva el nombre de la sección donde Knuth (1930) clasificó a esta especie. Sin embargo los flavonoides revelaron que existe cierta similitud en el contenido de dichos compuestos con especies que Knuth (1930) ubica en otras secciones con las que comparte además características morfológicas y citológicas.

Se conoce poco acerca del origen de O. tuberosa, los recuentos cromosómicos mostraron que es un poliploide con número básico $X=8$ (Kostff, 1935; Cardenas y Hawkes, 1948 y Gibbs, 1978). Este número es muy raro en el género y no se corresponde con el número característico de la sección Ortgiesii ($X=7$) en la cual se incluye. Por otro lado muestra semejanza morfológica con algunas especies de las secciones Clematodes y Carnosa las cuales también comparten el mismo número básico (Fararger y Huynch, 1965; Brücher, 1969).

En segundo lugar, es importante destacar que las dos variedades estudiadas poseen perfiles distintivos y no presentan variaciones entre individuos. Este hecho ofrece una interesante perspectiva para la identificación de las numerosas variedades que se cultivan como se encontró en avena (Fröst y Col, 1977) o en caña de azúcar (Williams y Col., 1973). Finalmente, podrían ser útiles marcadores para demostrar diferentes orígenes de los genomios que contribuyeron a la formación del alooctoploide de O. tuberosa.

CAPITULO 4

DISCUSION GENERAL

La familia Oxalidaceae es relativamente pequeña, consta de siete géneros y alrededor de 850 especies. Las características morfológicas de los géneros son variables y contrastantes especialmente en lo que refiere al hábito ya que incluye hierbas, árboles, lianas anuales o perennes (Hutchinson, 1973; Robertson, 1975).

El género más importante es Oxalis, ya que agrupa a la mayoría de las especies de la familia. Abarca alrededor de 800 especies según los distintos autores. Es cosmopolita pero se distribuye principalmente en Sudáfrica y Sudamérica, menos en América Central y Méjico y tiene pocas especies nativas en el resto de América, Europa y Asia. El género se caracteriza por una amplia variación morfológica y ecológica, lo que se ve reflejado en el gran número de especies y en la multiplicidad de hábitos. Además, es uno de los géneros que presentan gran vaciación en el número básico de cromosomas en el Reino Vegetal. Contrariamente, presenta una estructura floral uniforme, la heterostilia es muy frecuente y las especies son autoincompatibles.

Los distintos estudios morfológicos y citológicos hacen de Oxalis un material atractivo para analizar desde el punto de vista de los flavonoides y contribuir con nuevos caracteres a la taxonomía del género y al entendimiento de las relaciones entre especies o grupos de ellas.

Los flavonoides constituyen uno de los grupos de productos naturales más numerosos y de mayor distribución. Debido a que no están involucrados en el metabolismo primario y que son químicamente estables son utilizados como fuente de información sistemática y filogenética (Harborne, 1977; Swain, 1975 y 1987). Aunque los estudios realizados son numerosos la aplicación en sistemática es aún severamente limitada ya que la mayoría de las familias no han sido todavía examinadas y las que fueron estudiadas necesitan ampliar el muestreo de especies. Este hecho constituye una motivación más para el estudio de Oxalis.

Se examinaron los flavonoides foliares correspondientes a 110 especies pertenecientes a 18 secciones de las 35 consideradas por Knuth (1930). De este modo se hallan representadas las secciones más numerosas y se cubre un amplio rango de la distribución geográfica del género como así también los distintos hábitos que presentan las especies.

En general se identificaron casi exclusivamente C-glicósidos de las flavonas Apigenina y Luteolina, tanto en las especies de las secciones arbustivas como en las herbáceas. En muy pocas especies se observaron flavonoles y en algunas se detectó la presencia de dihidroflavonoides (Del Pero Martínez y De Azkue, 1984). Por lo tanto el género es homogéneo en cuanto al tipo de agliconas, como lo es en su estructura floral. Sin embargo se encontró una gran diversidad de glicósidos dada por el número de azúcares y las diferentes maneras de sustitución. En este

sentido los flavonoides se comportan como los cromosomas que presentan una gran variación en el número y forma. Sin embargo no caben dudas que los flavonoides significan un aporte taxonómico a niveles menores que sección, ya que han permitido diferenciar a cada una de las entidades estudiadas. Se ha observado una gran variación interespecífica y algunas especies presentaron variaciones intraespecíficas.

La sección *Thamnoxys* agrupa las especies arbustivas, aunque esta uniformidad de hábito no se repite en otros aspectos morfológicos como por ejemplo, la hoja. Además presenta una notable variación en el número y forma de los cromosomas sobre el número básico $X=6$. Los flavonoides parecen comportarse de la misma manera que estos caracteres. Químicamente, la sección *Thamnoxys* con las especies consideradas por Knuth (1930) es muy heterogénea, en cuanto a patrones glicosídicos. Se observó una gran variación interespecífica debido a la diversidad de los glicósidos, sólo uno de los 41 identificados se repite con una frecuencia mayor del 80%. No obstante algunas de las especies pueden agruparse (Figura 5) de acuerdo a su contenido de flavonoides. Resultó de gran interés taxonómico las afinidades encontradas entre *O. bahiensis*, *O. frutescens* y *O. herzogii* (3.1.1.2.1.) así como también la similitud entre *O. erosa* y *O. psoraleoides* (3.1.1.2.5.).

En otros ejemplos los flavonoides determinaron diferencias entre entidades difiriendo con el criterio de Knuth (1930). Esto ocurre con *O. glaucifolia* y *O. propinqua* y con *O. cytisoides*, *O. cratensis* con *O. barrelieri*.

A nivel infraespecífico, *O. sellowii* presentó una marcada variación química que refleja los cambios genéticos en los distintos nive

les subespecíficos (3.1.1.3.)

Con respecto a las especies de las otras secciones arbustivas: Holophyllum, Heterophyllum, Monoxalis y Myriophyllum, al igual que en la sección Thamnoxys las especies contiene perfiles específicos aunque sin la presencia de un elemento marcador de cada sección.

La sección Myriophyllum constituye un grupo químicamente homogéneo y se distingue muy bien de las otras secciones. Estas diferencias químicas también se manifiesta en las características morfológicas ya que estas especies poseen tallos leñosos mimbreados en contraste con los tallos erectos de las especies de las otras secciones.

Contrariamente a esta uniformidad química, se encuentra la sección Holophyllum, donde las tres especies estudiadas presentan marcadas diferencias químicas que coinciden con diferencias en cuanto al origen de las hojas en estas tres especies (3.1.6). En esta sección el dato más llamativo, es la presencia dominante de glicósidos de flavonoles en la especie O. praetexta (3.1.3.) en contraste con el dominio de C-glicósidos en los perfiles de las otras dos especies (O. ciliata y O. renifolia).

También es importante destacar la similitud de O. renifolia con algunas especies de la sección Thamnoxys, estos resultados coincidieron con las observaciones citológicas (De Azkue, 1986).

Con respecto a las secciones herbáceas bulbosas, Knuth las incluye en dos secciones americanas. Las especies estudiadas de la sección Jonoxalis mostraron diferentes perfiles (3.2.1.1). Sin embargo puede formarse un pequeño grupo de especies que comparten ciertos compuestos y estos a su vez se identificaron en la especie estudiada de la sección Polyoxalis (3.2.1.2.). Esta observación suscita el interés de estudiar un ma-

por número de especies de ambas secciones y así poder evaluar la posibilidad de formar una sola sección americana como propone la clasificación de Denton (1972).

Como ocurre en las especies arbustivas, el gran grupo de especies herbáceas caulescentes presentaron principalmente C-glicósidos de flavonas, a excepción de dos especies, estudiadas previamente (Del Pero Martínez y De Azkue, 1984) en las que se identificaron flavonoles.

La gran diversidad de glicósidos no permite establecer patrones cromatográficos que caractericen a cada una de las secciones tal como las establece Knuth (1930). Sin embargo se encontraron entre secciones y entre especies de diferentes secciones que sugieren nuevas agrupaciones taxonómicas.

Las secciones *Alpineae*, *Berteroanae*, *Capillares* y *Laxae* forman un grupo químicamente homogéneo y esto se corresponde con las características morfológicas de estas secciones. Por el contrario las especies de la sección *Roseae* (3.2.2.5.5.) estrictamente chilenas y afines morfológicamente a las especies de la sección *Laxae* y *Roseae* presentan afinidades químicas con las especies chilenas de la sección *carnosa*, aunque no comparte con éstas sus características morfológicas (3.2.2.8.). Este hecho muestra una relación entre la distribución geográfica y los perfiles de flavonoides.

Con respecto a los grupos de especies afines: el primero está formado por especies afines a *O. corniculata* (3.2.2.6.). Esta especie que lleva el nombre de la sección, presentó un perfil cromatográfico muy diferente a las especies clasificadas por Knuth (1930) en esta sección. Por el contrario su perfil resultó similar a otras especies que

Knuth (1930) ubica en las secciones: Clematodes, Andicolae y Austroamericanae.

Estos resultados coinciden con la revisión que Eiten (1963) propone para esta sección. En su estudio el autor considera dentro de la sección Corniculatae, sólo las especies afines a O. corniculata.

El segundo grupo está integrado por las especies afines a O. tuberosa (3.2.2.7.). Este estudio de los flavonoides coincide plenamente con las observaciones citológicas y morfológicas, aportando nuevos aspectos al posible origen de esta especie.

Es importante considerar que el perfil de O. tuberosa no muestra similitud con el perfil de O. ortgiesii especie que lleva el nombre de la sección donde Knuth (1930) clasificó a esta especie. Sin embargo los flavonoides, revelaron que existe cierta similitud con el contenido de dichos compuestos con especies que Knuth (1930) considera en otras secciones, con las que comparte además características morfológicas y citológicas

Este estudio realizado en las especies del género Oxalis, deja planteadas numerosas propuestas e hipótesis que alientan a continuar su investigación. De esta manera se podrá ampliar el número de especies de algunas secciones menos representadas. Profundizar más en los grupos de especies afines a O. tuberosa y O. corniculata, como también extender estos estudios a los otros géneros de la familia, para completar la visión quimiotaxonómica de las Oxalidaceas.



Claudia S. Carmona
Doctoranda



Dra. María A. Del Pero Martínez
Directora de Tesis

MATERIAL VEGETALSección ALPINEAE:

O. muscoides Phil. Argentina. Mendoza: Depto. Las Heras, Los Hornillos (2400-2500 m.s.m.) A. Krapovickas y C. L. Cristobal 14591 (CTES)

Sección ANDICOLAE:

O. paludosa St. Hil. Argentina. Corrientes: Esquina, Krapovickas, Cristobal, Irigoyen y Schinini 26872; Dpto. Paso de los Libres, El Recreo 21 Km de Bondpland, Lourteig, Schinini, Maruñak 2797 (CTES).

Sección AUSTRoAMERICANAE:

O. commersonii Pers. Syn. Argentina. Salta: José de San Martín, Schinini et al 589 (CTES). Brasil. Río Grande Do Sul, Arroyo dos Ratos, Hoyelind 13669 (CTES). Colombia. Bogotá, Dpto. Cundinamarca, Cordillera Oriental, El Chicó 2640-2700 m.s.m., García-Barriga 12648 (COL).

O. filiformis H.B.K. Colombia. Dpto. Cundinamarca: Bogotá. Ciudad Universitaria, García-Barriga 10838 (COL); 12648 (COL).

O. montevidensis Progel. Argentina. Corrientes: Dpto. Bella Vista, Ruta 117, 7 Km E de Ruta 27, O. Ahumada 319 (CTES).

O. serpens St. Hil. var. catharinensis Lourt. Brasil. Paraná, Munic. Tijucas do Sul, a 45 Km de Curitiba, ruta principal a Florianópolis, Pedersen 12688 (CTES).

Sección BERTERONAE:

O. subaculis Gill. Argentina. Mendoza: Dpto. Las Heras entre Villavicencio y Paramillo Uspallata, Hunziker, Clastrame 3296 (CTES).

Sección CAPILLARES:

O. pycnophylla Weddell. Argentina. Jujuy: Dpto. Humahuaca, Sierra Aguilar entre 4600-4800 mts., Hatschbach 24514 (CTES).

O. nubigena Walpers. Perú. Cuzco, Pcia. de Urubamba, C. Vargas 8481 (LILL). Bolivia, LILL 153206.

Sección CARNOSA:

O. carnosa Mol. Chile. Elqui, La Serena, de Azkue y Martínez 2809 (BACP).

O. gigantea Barn. Chile. Elqui, La Serena, de Azkue y Martínez 2830 (BACP).

O. haenkeana Zucc. Chile. Aconcagua, a 2500 mts. Otto Zollner 6798 (CTES).

O. peduncularis H.B.K. Perú. Huancayo, Qda. Occopella, LILL 227858; Lima. Entre San Mateo y Chicla, Pedersen 1262, Lillo 412244. Dpto. Cajamarca, camino a Celedín, Quilimbash 2880 m. s.m., BACP 1376; Dpto. Amazonas, 11 Km de Celendín a Balsas BACP 1385; BACP 1390; 17 Km de Celendín hacia Limón, Paraje yelig BACP 1394; camino a Chachapoyas a Pedro Ruíz, cerca de Churujos 1285 m. s.m., BACP 1379.

O. ptychoclada Diels. Perú. Dep. Junín, entre San Ramón y Tarma, Lourteig 3112 (CTES).

Sección CLEMATODES:

O. bisfracta Turcz. Bolivia. Comarapa, Steinbach N° 8393 (LILL). Dpto. Cochabamba: Cerro Gaucauqui, Steinbach 9698 (LILL); Prov. Chapare, Loc. Corani, Krapovickas 8668 (LILL).

O. bisfrons Progel. Brasil. 13 Km N de Río Camaquã, Passo do Marinheisas, Lenderman, Irgany, Valls N° 20633 (CTES). Paraná, Municipalidad Roncados, Hatschbach 32897 (CTES)

O. clematodes Smith. Guatemala. Dpto. Guiché, San Martín, Uspantan, altura 6500, Heyde et Lux 2992. México, Estado de Chiapas, Municipio de Villa Corzo, elevación 1500-1800 mts., Breed Love 24952.

O. dumetorum Barn. Chile. Prov. Valdivia, Panquipuillí, Hollermayer 335.

O. grisea St. Hil. Brasil. Matto Grosso, 25 Km W de Bataguacu, Krapovickas 9779 (LILL) 100 Km SE de Cuiabá, A. Krapovickas 9899 (LILL). Bolivia. Prov. Chiquitos, Dpto. Sta. Cruz, Loc. Santiago, Krapovickas 9300 (LILL); Loc. El Portón, 506 mts. Cardenas 4526 (LILL).

O. lotoides H.B.K. Colombia. Cundinamarca, Qda. del Niño Dios, Carretera de San Miguel ó Fusagasuga BACP 1315; Dpto. Cauca, Macizo Colombiano, Páramo de las Papas, alrededor de la Laguna La Magdalena, alt. 3330 mts., Idrobo y Pinto y Bisch

ler 3170 (COL), Comisaría del Putumayo, Alta cuenca del Río Putumayo, filo de Cordillera entre el Encano y Sinbubday, J. Cuatrecasas 11781 (COL); Nariño cerca de la base del Volcán, El Goleras, Scheilter y Villanae 8025 (COL). Ecuador. Pichincha, Berroist 3695 (SI).

O. medicagínea H.B.K. Colombia. Cundinamarca, Carretera Fusagasuga, entre San Miguel y Qda. del Niño Dios 2800 mts. Lourteig e Idrobo 3046 (COL). Perú. Dpto. Amazonas 11 Km de Celendín a Balsas, 3220 mts. BACP 1386; 15 Km de Chachapoyas, Puna Urco, 2750 mts. BACP 1388; 30 Km de Pedro Ruíz hacia Pomacocha 2250 mts. BACP 1358; Camino de Chachapoyas a Puna Urco 2 Km, 2400 mts. BACP 1359; 102 Km de Celendín entre Balsas y Cordillera Calla Calla, 2870 mts. BACP 1362; 9 Km de Chachapoyas, Puna Urco 1387 BACP; 115 Km de Celendín después de Balsas, 3300 mts. BACP 1381'

O. mollis H.B.K. Colombia. Dpto. de Tolima: Carretera Manijales, Forero, Gentoy, Sudgen y Doly 3656 (COL); LILL 262146; Dpto. Chocó, Macizo de Tamaná, valle del Río San Francisco, Torres, Rouyel, Franco 1978 (COL).

O. mollisima Kunth. Bolivia. Dpto. Cochabamba, herbario Boliviano 3913 (LILL). Argentina. Salta: Dpto. Caldera, Loc. Yacones, Vervoost 2769 (LILL); Dpto. Orán, Pucará, (LILL); San Andrés, LILL 132252; Tucumán: Dpto. Tafí, Qda. del Angostura, LILL 98600; Loc. Chaquibí, LILL 99709; Jujuy: Dpto. Capital, camino a Lagunas de Yala, LILL 182981; Laguna de Yala LILL 19750. Perú. Dpto. Amazonas camino a Pedro Ruíz a Pomacocha, Km 27, 2160 m. s.m. BACP 1360; Chachapoyas a Puna Urco, 18 Km. 2775 m. s.m., BACP 1372; camino a Chachapoyas a Puna Urco 21 Km., 2850 m. s.m., BACP 1380.

O. scandens H.B.K. Colombia, Calder, Laguneta 3156 (COL).

O. subintegra Knuth. Colombia. Dpto. Nariño, Carretera Passo El Cano, Páramo El Támano 3200 mts., García Barriga, Hashimoto, Ishikanoa 18565 (COL). Perú. Amazonas, 27 Km. de Pedro Ruiz hacia Pomacocha 2160 m. s.m. BACP 1389.

O. tabaconasensis Knuth. Colombia. Dpto. Boyacá, Municipalidad de Turija, Santuario Iguaque, Melampy Michael 635 (COL); Dpto. Antioquía, Municipalidad Guarne, Piedras Blancas, Soe Jaerte y Sierra 3009 (COL). Perú. Dpto. Amazonas, 9 Km. de Pomacocha hacia Rioja, 1820 m. s.m. BACP 1363; Camino a Pedro Ruíz a Pomacocha, 8 Km. BACP 1384.

O. villosa Prog. Brasil. Curitiba, Municipalidad Cerro Azul, Paraná, G. Hatschbach 24514 (CTES); Mina Gerais, Grandeira do Sul, 20 Km. NE de Pocos de Caldos, Krapovickas 35402 (CTES).

Sección CORNICULATAE:

O. corniculata Spec. Argentina. Pcia. Bs. As., invernáculo de CEFAPRIN.

O. grandis Small. EEUU. North Carolina, Madison Country Roadbank, 7, 3 miles SE of Trust on NC 63, Leonard and Russ 2520 (CTES).

O. nahuel huapensis Spegazzini. Argentina. Neuquén: Dpto. Picuncheu, Pino Hachado, puesto de Gendarmería, 1400 m. s.m., Valla et al. 3046 (CTES).

O. petrophila Knuth. Perú. Dpto. Junín, Acopalca 3690. (LILL).

O. priceae Eiten. EEUU. Texas, N de Montgomery, P. Fryxell 2894 (CTES).

O. stricta L. EEUU. Wisconsin, Dane Country cerca del Lago Mendota, Madison, Wis, Jay E. Conta N° 38 (CTES). Texas, Correll y Johnston 16845 (CTES)

Sección HETEROPHYLUM:

O. leptopodes. Don. Perú. Huanuco, Prov. Pachitea, Bosque Nac. de Iparia. Schunke 1240 (COL).

Sección HOLOPHYLUM:

O. ciliata Spreng. Brasil. Morrinhos alrededores Goiás, Hatschbach 38828 (BACP).

O. praetexta Prog. in Mart. Brasil. Paraná, Curitiba, Ponta Grossa, Dombrowski 6314 (CTES).

O. renifolia Knuth. Brasil. Mato Grosso, 11 Km de río Verde, Krapovickas 9870 (LILL). Bolivia. Dpto. Sta. Cruz, Prov. Chiquitos, Krapovickas 9323 (LILL). Paraguay. Amambay, R.S., 14 Km N del río Aquidabán, Schinini, Bordas 2079 (CTES).

Sección JONOXALIS:

O. argentina. Knuth. Brasil. Río Grande do Sul, Estacoa Azevedo Rambo 43308 (CTES).

O. bipartita St. Hil. Argentina. Corrientes: Ituzaingó, Loc. Rincón Ombú Chico, Krapovickas 25587 (CTES).

O. debilis H.B.K. Argentina. Misiones: El Dorado, Municipio Linares, Schinini 4873 (CTES)

O. hispidula Zucc. Argentina. Corrientes: Dpto. Concepción. 28 Km. SE Concepción, Ea. El Tránsito, Schinini, Ahumada e Irigoyen 13155 (CTES).

O. jacquiniana J.B.K. México. Estado Veracruz, municipalidad de Acjete 2250 mts., Ventura 832 (CTES).

O. lobata. Sims. Argentina. Corrientes: Curuzú Cuatiá, Cristobal, Krapovickas y Schinini 1963 (CTES).

O. niederleiniana Hieronymis. Argentina. Misiones: Dpto. San Ignacio, Salto Tappay, Correa, Gomez Cadret, Nicora, Schinini 7887 (CTES)

O. paraguayensis Chod. Brasil. Río Grande do Sul, Morro das Abertas, B. Rambo 43671 (CTES).

*O. triangularis St. Hil. ssp. papilionaceae Lourteig. Argentina. Corrientes: Ituzingó, Isla Apipé Grande, Ptol San Antonio, Krapovickas, Cristóbal, Carnevali, Quarín, González Isikaure 23939 (CTES); Apipé Grande, Schinini, Vanni 15747 (CTES).

*O. triangularis St. Hil. ssp. triangularis Lourteig. Argentina. Misiones: El Dorado, ex Ruta 12, Ayo. Pirayguazú, Quarín 257 (CTES).

Sección LAXAE:

O. valdiviensis Barn. Argentina. Neuquén, Dpto. Los Lagos, Península de Quetrihué, picada que va al muelle, Agrazar et al 11399 (CTES).

Sección MONOXALIS:

O. dichondraefolia Small. EEUU. Texas, LILL 562343; LILL 389815; LILL 388860

O. robusta Knuth. México. Edo. Veracruz, Dos Ríos Cerro Gordo, J. Dorantes 364 (CTES).

Sección MYRIOPHYLUM:

O. erioclados Prog. Brasil. Minas Gerais, Passa quatro, Pico do Mouro, Brade e Silva Araujo 18988 (CTES).

O. confertissima St. Hil. Brasil. Estr. Río de Janeiro, Pque. Nac. de Iatiara, Krapovickas 27199 (CTES).

O. myriophylla St. Hil. Brasil. Curitiba, Paraná, Campo de Capao da Imbina, Curitiba, P.R., L.T. Dombrowsky 587 (CTES).

Sección ORTIGIESII:

- *O. fendleri Lourt. Colombia. Dpto. Cundinamarca, Carretera Fusagasuga entre San Miguel y Qda. del Niño Dios, 2800 mts. Lourteig e Idrobo 3042 (COL); 3040 (COL); 3043 (COL); Represa Neusa, ;Borday 4205 (COL).
- O. longissima Schul. Bolivia. Dpto. Sta. Cruz, Comarapa, Yungas de San Mateo, LILL 78303.
- O. melilotoides Zucc. Perú. Dpto Cuzco, Huayna Pichu LILL 355005.
- O. oblongiformis Knuth. Colombia. Medellín, Facultad de Agronomía, Barkley, Correa y Gutierrez 1535 (LILL). Cordillera Central, Sta. Elena, camino entre Medellín y Río Negro, Gutierrez 1120 (COL). Perú. Dpto. Amazonas: 76 Km. de Celendín, después de Balsas, 1760 m. s.m. BACP 1375; 80 Km de Celendín después de Balsas 2050 m. s.m BACP 1377.
- O. ortgiessii Regel. Perú. Dpto. San Martín: Tingo María, 625-1100, Allard 21171 (LILL) Prov. San Martín, Tarapoto, Goodsfeed 35226 (LILL); Moyobamba, F. Woytkowski 35306 (LILL); Prov. Mariscal Cáceres, Río Huallaga, Sckumke 4496 (COL).
- O. phaeotricha Diels. Bolivia. Cerca de Sorata-Larecaja, M. Cardenas 4849 (LILL); Perú. Cuzco, Pcia. Duispicauchí, LILL 374429. Colombia. Macizo Colombiano, Idrobo Pinto y Bischler 3592 (COL).
- O. spiralis Ruiz et Pav. Bolivia. Dpto. Cochabamba: Prov. Sacaba, Steinbach 5946 (LILL). La Paz, Pongo, estación de ferrocarril de La Paz a Yangas, Krapovickas 6804 (LILL); Cuesta Siberia LILL 454310. Argentina. Jujuy: Dpto. Capital: Loc. Los Reyes, Schinini y Vanni 22428 (CTES). Perú. Cuzco, Pcia. de Ubamba, Machu Pichu LILL 272746; Pcia. de Calca, Loc. Pisac. LILL 268389; Dpto. Huanuco, Weytkewski 34060 (LILL); Dpto. Junín, Prov. de Tarma, Utcuyacú LILL 24331. Colombia. Bogotá. Macizo de Bogotá, El Retiro Lill 258527; Cundinamarca, Ciudad Universitaria de Bogotá BACP 1314; Cundinamarca hacia Bogotá, Peñas Negras, arriba de la Florida BACP 1317; Cerro de las Mercedes Km 24 de la Carretera Mosquera La Mea 2670 mts., Pinto 725 (COL); Cordillera oriental de Monserrate, cerca de Bogotá, J.M. Duque Jaramillo 2845 (LILL).
- O. tuberosa Mol. Perú. Dpto. Cajamarca, mercado de Cajamarca, BACP 1349; Cuzco, Calca, Pisae, Paru-Paru, LILL 267371; Prov. Chucuito, Yunguyo, Playas del Lago

Titicaca, Phowman y Davis 5128 (COL), Colombia. Cultivado en Puracé, Cauca, White 208 (COL).

O. tuberosa var. sumbatina. (Según Inipa, Banco de Germoplasma de Cajamarca, Perú). Perú. Dpto. Cajamarca, Prov. Chata 2600 m. s.m., Loc. Quimamayo, BACP 1335.

O. tuberosa var. unduavensis Lourteig. Bolivia. La Paz, Unduaví, 46 Km de La Paz, LILL 433827; LILL 357640.

Sección POLYOXALIS:

O. hernandesii D.C. México. Ruta de Temascaltepec a Tejupilco, Denton 1600 (CTES)

Sección ROSEAE:

O. lineata Gillies. Chile. Valparaíso en el caquisito cerca de la Calera, 1800 m. s.m. Zollner (CTES).

O. polyantha Walpers. Chile. Prov. Valparaíso en el Cerro Roble, 200 mts., Zollner 6145 (CTES).

O. rosea Jacq. Chile. Prov. Arauco, Cordillera de Nahuelbuta, orillas del río Caramávida 100 m. s.m. Marticorena, Quesada y Rodríguez 1659 (CTES).

Sección THAMNOXYS:

*O. alstonii Lourteig. Cultivada en Brasil, RG del Sur, Leg. O. Boelcke, BACP 2749.

O. bahiensis Progel. Argentina. Salta: Rosario de la frontera, M. Lillo 4620 (LILL); Capiazuti, Schulz-Varela 5380 (LILL); Anta, Gral. Pizarro, Malvarez 580 (LILL). Paraguay. Fuerte Olimpo, Chaco, T. Rojas 13625 (LILL). Bolivia. Prov. Cordillera. Dpto. Sanat Cruz, Las Juntas, Peredo (LILL 202606).

O. barrelieri L. Brasil. R. de Janeiro. Co. Tijuca, de Azkue y Martínez 646 (BACP); entre Angélica y Petrópolis, de Azkue y Martínez 659 (BACP); Jardín Botánico, de Azkue y Martínez 748 (BACP). Colombia. Dpto. Bolívar, Turbaco 100 m. s.m., Pineres 1450 (COL).

O. cordata St. Hil. Brasil. Distrito Federal 33 Km al SE de Brasilia, en ladera campestre, Krapovickas, Cristobal y Arbo 33254 (CTES).

- **O. cratensis Hook. Paraguay. Hassler 10768 (LILL); Hassler 7365 (LILL).
- **O. cytisoides Mart et Zucc. Argentina. Misiones, San Pedro, El Moconá, de Azkue y Martínez 478 (BACP); Guarané, Salto Mocona, Schwarz 4396 (LILL). Brasil. Paraná, Estrada do cerne, Río Assenguí, A. Steinbach 685 (LILL); Río de Janeiro, Morro Leblon, Palacio-Balengo Cuezco 2677 (LILL).
- *O. chartacea Norlind. Colombia. Cundinamarca, Carretera Gueduas guradero, Km 5-6 mts. del suelo, altura 1100 mts. Forero, Jaramillo, Guineres y Voidel 9379 (BACP).
- O. densifolia Mart et Zucc. ex Zucc. Perú. 10 Km de Parapoto. Det. A. Lourteig, 25858 (LILL).
- O. dispar N. E. Brown. Inglaterra. Cultivada en el Jardín Botánico de Kew, BACP 2821; 2747.
- O. dombeii St. Hil. Perú. Tumbes, Zarrunillo, Qda. Faical, Bosque Nac. Tumbes, Sector Las Peñitas, de Azkue y Martínez 1393 (ACP). Ecuador. Guayas, Punta Carnero, Nielsen, S. Jeppensen, Bollgard 2042 (COL).
- O. elatior. Prog. Brasil. R. de Janeiro, Cado dos Buzios, de Azkue y Martínez 638 (BACP); Matas de Sacupa, Azambuyo 7 (LILL).
- O. erosa Knuth. Argentina, Salta: San Martín, Coronel Molinedo, de Azkue y Martínez 550 (BACP); Dpto. Orán: Urundel Río Colorado, Hunziker 1989 (LILL); La Cante-
ra, Pierotti 199 (LILL); Finca: El Tunal, Meyer 22175 (LILL); Dpto. Anta, Coronel Molinedo, Malvarez 591 (LILL); Loc. Finca Yaquiasné, E. de la Sota 1354 (LILL); Chilcas, M. Lillo 552 (LILL). Jujuy: San Pedro, entre San Pedro y El Quemado, Legnane y Cuezco 5925 (LILL), Camino a Ledesma a Caimancito 23 Km de Ledesma, Legnane y Cuezco 4088 (LILL). Tucumán: Vipor, Trancas Meyer 55 (LILL); Trancas, Tapia 800 m. s.m., Venturi 1143 (LILL). Paraguay Nva. Asunción, ruta trans-Chaco, Schinini 16419 (LILL). Bolivia. Prov. Valle Grande, Comarapa, Krapovickas 8772 (LILL).
- O. euphorbioides St. Hil. Brasil. Piauí, Municipalidad Piripipí, Pque. Nac. sete cidades, Krapovickas y Cristobal 37199 (CTES).
- O. frutescens L. Argentina. Tucumán, Trancas, BACP 2360; Salta: Metán Río Jura-
mento, Legname y Cuezco 5819 (LILL). Colombia. Comisaría del Vichada, entrada del Mandal San Borja, Ventanas, altura a 100 m. s.m., Pinto y Sastre 1316 (COL).

- O. glauca H.B.K. Perú. LILL 38025; LILL 38029.
- O. glaucifolia Knuth. Argentina. Misiones, El Dorado, de Askue y Martínez 228 (BACP).
- O. goyazensis Turcz. Brasil. Mina Gerais, Hatschbach 27004 (COL).
- O. hassleri Knuth. Brasil. Mato Grosso do Sul, Ponte do Gregorio, Krapovickas 34481; Piauí, Teresina, Krapovickas 37219.
- O. herzogii Knuth. Argentina. Tucumán, Trancas, Vipor Schereiter 1886 (LILL); Vipor Schereiter 3968 (LILL). Bolivia. Cordillera Santa Cruz, Las Juntas, Peredo, LILL 203568.
- O. hirsutissima Mart y Zucc. Brasil. Mina Gerais, in campo morro das Pedras, Belo Horizonte, L. O. Williams, V. Assis N° 7476 (LILL).
- O. hypopilina Diels. Perú. Dpto. Amazonas, Diels 1336 (COL).
- O. juruensis Diels. Brasil. Mato Grosso, municipalidad Pontes y Lacerola Br. 174, Km 256, Krapovickas, Valls, Simpson y Silva 40118 (CTES).
- *O. killippii Lourteig. Colombia. Dpto. del Valle, Cordillera Occidental Hoya, Río Cali, J. M. Duque 4482 (COL).
- *O. lespedezioides Don. Perú. Dpto. San Martín, Tarapoto, Woythowski 35205 (LILL) Cuzco, Prov. Pancartambo, Patria, Marín 1720 (LILL); Dpto. Campanilla, Prov. Mariscal Cáceres, al borde del río en el bosque bajo, río Sión, SW del caserío del Sión, Schumbe 3533 (COL). Bolivia. Prov. del Sara. Dpto. Sta. Cruz, Steinbach 1841 (LILL).
- **O. linearis Zucc. Paraguay. Misiones, San Ignacio, BACP 2617.
- O. mathewsii Knuth. Perú. Tumbes, Zarrunilla, El Caucho Campo verde a 600-800 m. s.m. , de Askue y Martínez 1383 (BACP). Inglaterra. Kew, Loc. desconocida, cultivado en el invernáculo del CEFAPRIN.
- O. microcarpa Benth. Colombia. Costa del Pacífico, Dpto. Chocó, Bahía Solano A. Fernández 326 (COL).
- O. neaei Dc. Plants of Nicaragua, Colección Baker N°130 (LILL 60847).
- O. neuwiedii Zucc. Brasil. Río de Janeiro, Represa Dos Ciganos, de Askue y Martínez 630 (BACP); Espírito Santo (sin ejemplar de herbario) Sucre.

O. nigrescens St. Hil. Brasil. Mina Gerais, Sete Lagoas, Palacios, Balengo, Cuezco 3664 (LILL).

O. peruviana Norlind. Perú. Dpto. Ayacucho: Prov. de Lucanos entre Nazca y Puquio, Ferreyra 5453 (BACP) y LILL 290944.

O. physocalyx Zucc. Brasil. Mina Gerais, 12 Km SE de Uberlandia, camino a Araxá, Krapovickas, Cristobal y Arbo 3311 (CTES): Sao Paulo, Municipalidad Piriapolis, ruta SP 425, 25 Km de río Tieté, en cerrado, Krapovickas, Cristobal y Arbo 32989 (CTES).

O. poeppigii Prog. Perú. Dpto. San Martín, Tarapoto, Lillo 219495.

**O. propinqua Knuth. Misiones, San Ignacio, A. ñancanguazú, Schwarz 6096 (LILL); El Dorado, Meyer 6778 (LILL).

O. psoraleoides H.B.K. Argentina. Salta: San Martín, BACP 2364; Aguaray Lomas NE, E. de la Sota 1211 (LILL). Paraguay. Concepción. Puerto Risso, Alto Paraguay, Meyer-Schulz 18950 (LILL). Bolivia. Santa Cruz: Prov. Cordillera, Río Parapetí, Krapovickas 9508 (LILL); Tinto, 3500 mts., Meyer 20286 (LILL); 13 Km de N de Tavenda Krapovickas 9478 (LILL); Chiquitos, Roboré, Krapovickas 9176 (LILL). Perú. Dpto. Cajamarca: Santa Cruz y San Ignacio, Edsoin y Schumbe 3734 (COL); 43 Km de Celeno camino a Balsas 1450 m. s.m., de Azkue y Martínez 1392 (BACP); Dpto. San Martín, Tarapoto, Knuth 35112 (LILL).

O. rhombio-ovata St. Hil. Brasil. Mina Gerais, Cuezco 3404 (LILL); Paraná: obraje Lupión, Schwarz 7444 (LILL); Municipalidad Tibagi, Loc. Fda. Mte. Alegre, Estr. Mavá-Serrador Veados, Hatschbach 3133 (LILL); Cerro Azul, de Azkue y Martínez 675 (BACP); Isla Santa Catarina Pjoao-Rhor S.J., LILL 228690. Paraguay. Alto Paraná, K. Fiefrig 5879 (LILL); Alto Río Apa, Hassler 11000 (LILL). Argentina. Misiones, Pqu. Nac. Iguazú, de Azkue y Martínez 250 (BACP); Isla San Martín, Lourteig 1136 (LILL).

O. rhombifolia jacquim. Méjico. Estado Hidalgo, ranchería, Río Chiquito, San Bartolo, Tutotepec, J. Gimete 882 (CTES); Estado Veracruz, La Piedra, municipalidad de Totutea, F. Ventura 8041 (LILL).

O. rosolata St. Hilaire. Brasil. Paraná, Adrianópolis, de Azkue y Martínez 703 (BACP)

*O. salticola Lourteig. Perú. Pcia. Huanuco, Dpto. Huanuco, Carpish Cumbre entre Huanuco y Tingo María, Ferreyra 2865 (COL).

O. sellowii Spreng.

O. sellowii var. diversifolia. Knuth. Argentina. Misiones: Dpto. San Ignacio: San Ignacio, de Azkue y Martínez 184 (BACP); Colonia Corpus, G. Schwarz 6457 (LILL); Gob. Roca Schwarz 5197 (LILL); La Plantadora, Alvarez 2411 (LILL); María Antonia, Schwarz 2324 (LILL); Puerto Santo Pipó, Alvarez 2713 (LILL); Puerto Viejo, Schwarz 2275 (LILL). Dpto. Candelaria: Loc. Santa Ana, J. E. Montes 1132 (LILL); Loc. Yabebyry, E. Montes 876 (LILL). Dpto. Cainguas: Campo Grande Schmidt 4334 (LILL); Puerto Rico, Schmidt 477 (LILL). Dpto. Iguazú: Puerto Wanda, Km 9 J. E. Montes 9574 (LILL); Puerto Uruguay, Km 7, J. E. Montes 9619 (LILL); Cataratas L. 101. LILL 27887. Paraguay. Dpto. Paraguarí, Salto Pirareta Sparre y Vervoorst 434 (LILL).

*O. sellowii var. rosea (determinado por Lourteig, sin publicar). Argentina. Misiones, Dpto. San Ignacio, El Destierro, Schwarz 1339 (LILL).

O. sellowii var. sellowii. Knuth. Paraguay. Alto Paraguay, A. wodston 329 (LILL); Alto Paraná, Lillo 1574

O. sellowii var. latifolia. Knuth. Paraguay, Amambay, Ea. San Alfonso, de Askue y Martínez 2328 (BACP).

O. sepium St. Hil. Brasil. Paraná, Cerro Azul, de Azkue y Martínez 674 (BACP); Río de Janeiro, entre Petrópolis y Teresópolis, de Azkue y Martínez 658 (BACP); Pan de Azúcar, Palacios-Balengo Cuezco 2874 (LILL). Perú. Manzanillo, Eiten 329 (LILL).

*O. sodiroi Diels ex Lourteig. Colombia. Dpto. Nariño. Municipalidad Ricaurte, entre Arrayán y Las Vegas, Fernandez Mora 4114 (COL).

O. spruceana Progel. Perú. Cuzco, Pcia. Convención, Loc. Duellounee, Progel 1756 (LILL); Dpto. Huanuco, Río Bella, 7 Km de Tingo María, de Azkue y Martínez 3098 (LILL); Dpto. Loreto, Tarapoto, E. Ule 6443 (Museo Botánico de Córdoba); Dpto. Junín: Prov. de Tarma, Cerro de la Merced, Erna Cerrate 2826 (BACP).

O. tenuicalyculata Knuth. Argentina. Misiones, San Ignacio, Krapovickas 28738 (CTES).

O. tessmannii Knuth. Perú. Camino a Lima, Knuth 20504 (LILL); Dpto. Huanuco,

Chinchavillo, Knuth 1091 (LILL).

O. trianae Knuth. Colombia. Cundinamarca, El Gueyabal Fernandez Mora 1310 (COL)

* Especies no descritas por Knuth pero que por su características pueden ser incluidas en las correspondientes secciones.

** Especies que en Knuth figuran de la siguiente manera:

O. propinqua como O. glaucifolia

O. linearis como O. sellowii

O. cytisoides y O. cratensis como O. barrelieri

BIBLIOGRAFIA

- Abbot, H. C. 1886. Certain Chemical Constituents of Plants considered in relation to their morphology and Evolution. Bot. Gaz., 11, 270-272.
- Alston, R. E. 1966. Chemotaxonomy or Biochemical Systematics. In Comparative Biochemistry, pp 3556, Swain, T. (EDS). Academic Press, New York.
- Averett, J. E. and Boufford, D. E. 1985. The Flavonoid Systematics of Circaeae (Circaeae, Onagraceae). Syst. Bot. 10 (3): pp 363-373.
- Bacon, J. D. 1978. Taxonomy of Nerisyrenia (Cruciferae). Rhodora 80: 159-227
- Bate-Smith, E. C. 1962. The Phenolic Constituents of Plants an their Taxonomic Significance. J. Linn. Soc. (Bot.) 58, 95-173.
- Bate-Smith, E. C. 1973. Chemotaxonomy of Geranium. J. Linn. Soc. Bot. 67, 347-359
- Bate-Smith, E. C. and Richens, R. H. 1973. Flavonoid Chemistry and Taxonomy in Ulmus. Biochem. Syst. (Ecol.) 1: 141-146.
- Bell, E. A. 1980. The Physiological Role(s) of Secondary (Natural) Products. En Conn, E. E. (Ed) and Stumpf, P. K. (eds). The Biochemistry of Plants. Academic Press. London.
- Bohm, B. A. and Wilkins, C. K. 1978. Chemotaxonomic Studies in the saxifragaceae SL. 10. The Flavonoids of Heuchera cylindrica. Can. J. Bot. 56, 1174-1176.

- Bohm, B. A., Nicholls, K. W. and Ornduff R. 1986. Flavonoids of Menyanthaceae: Intra- and Interfamilial Relationships. Amer. J. Bot. 73 (2); 204-213.
- Bohm, B. A. 1987. Infraespecific Flavonoid Variation. Bot. Rev. 53: 197-219.
- Brücher, H., 1969. Poliploidía en Especies Sudamericans de Oxalis. Bol. Soc. Venez. Ci. Nat. 28 (115-116): 145-178.
- Brücher, H. 1977. Tropische Nutzpflanzen. Springer-Verlag. Berlín.
- Cardenas, M. and Hawkes, J. G. 1948. Número de Cromosomas de algunas Plantas Nativas Cultivadas por los Indios de los Andes. Revista de Agricultura, Bolivia 5 (4): 30-32.
- Cardenas, M. 1969. Manual de Plantas Económicas de Bolivia. Cochabamba, Imprenta. Ichthus.
- Carmona, C. S. and Del Pero Martínez, M. A. 1985. Flavonoides en las especies Argentinas de Rorippa (Cruciferae, Arabideae). Parodiana 3 (2): 249-268.
- Crawford, D. J. 1972. The morphology and Flavonoid Chemistry of Synthetic infraespecific hybrids in Coreopsis mutica (Compositae). Taxón, 21, 27-38.
- Crawford, D. J. 1978. Flavonoid Chemistry and Angiosperm Evolution. Bot. Rev. 44: 431-456.
- Crawford, D. J. and Levy, M. 1978. Flavonoid Profile affinities and Genetic Similarity Syst. Bot. 3 (4): 369-373.

- Crawford, D. J. and Mabry, T. J. 1978. Flavonoid Biochemistry of Chenopodium fremontii infraespecific variations and Systematic implications at interespecific level. Biochem. Syst. Ecol. 6: 189-192.
- Crisci, J. V. ; Amengol, M. F. 1983. Introducción a la Teoría y Práctica de la Taxonomía numérica. Serie biología. Monografía 26. OEA, Washington, D. C.
- Chopin, J. y Bouilliant, M. L. 1975. C-Glycosylflavonoids. En Harbone, J. B., Mabry, T. J. y Mabry, H. (Eds). The Flavonoids, pp 632-691. Chapman and Hall. Londres
- Dalhgren, R. M. T. 1981. A revised Classification of Angiosperms. In Phytochemistry and Angiosperm Phylogeny. Young D. A. and Seigler, D. S. D, eds. pp 194-204. Praeger, New York.
- Davis, P. H. and Heywood, V. H. 1963. Principles of Angiosperm Taxonomy. Oliver and Boyd. London.
- de Azkue, D y Martínez, A. 1983. The Chromosome Complements of Shubby Oxalis Species from South America. Pl Syst. Evol. 141: 187-197.
- de Azkue, D. y Martínez, A. 1984. Variación del Cariotipo, Volumen Nuclear y Contenido de ADN en siete especies de Oxalis. Darwiniana 25 (1-4): 267-277.
- de Azkue, D. 1986. Origen de la Variación del Cariotipo en Especies de Oxalis Sudamericanas. Doctorate Thesis. Buenos Aires. University
- Del Pero Martínez, M. A. and Swain, T. 1977. Variation in

Flavonoid Patterns in Relation to Chromosome in Gibasis schideana. Biochem. Syst. Ecol. Vol. 5, pp. 37-43. Pergamon Press.

Del Pero Martínez, M. A. y de Azkue, D. 1984. Flavonoides en especies de Oxalis: su interpretación taxonómica y filogenética. Parodiana 3 (1): 151-167.

Del Pero Martínez, M. A. 1984. Flavonoides en Onuris: Diversidad de glicósidos y quimiotaxonomía. Parodiana 3 (1): 83-101.

Del Pero Martínez, M. A. and Swain, T. 1985. Flavonoids and Chemotaxonomy of Commelinaceae. Biochem. Syst. Ecol. 13: 387-391.

Denton, M. 1972. A Monograph of Oxalis, Section Ionoxalis (Oxalidaceae) in North América. Biological series, Volumen 4, n° 10 Publications of the Museum State University.

Downie, S. R. and Denford, K. E. 1986. The Flavonoids of Arnica frigida and A. louseana (Asteraceae). Can. J. Bot. 64: 2748-2752.

Ehrendorfer, F. 1976. Systematics and Evolution of Centrosperms families. Pl. Syst. Evol. 126, 99-105.

Eiten, G. 1963. Taxonomy and Regional Variation of Oxalis, Sect. Corniculatae Introduction, Keys and Synopsis of the Species. Ann. Mirdl. Nat. 69, 257-309.

Farager, G. and Huynh, K. L. 1965. IDP Chromosome Numbers Reports Llv. Taxón 14 (3): 50-57.

Ferguson, A. 1980. Biochemical Systematics and Evolution

Blackie. Glasgow.

- Friend, J. 1979. Phenolic Substances and Plant Disease. In Biochemistry of Plant Phenolics, Recent Advances in Phytochemistry (eds, Swain, T. and Harborne, J. B. and Van Sumere, C. F.) Vol. 12 pp 557-558. Plenum, New York.
- Hahlbrock, K. and Grisebach, H. 1975. Biosynthesis of flavonoids. In The Flavonoids Harborne, J. B.; Mabry, T. J. and Mabry, H. eds. Part 2, pp 886-915. Academic Press. New York.
- Hall, G. D. and Langenheim, J. H. 1987. Geographic Variation in Leaf Monoterpenes of *Sequoia sempervivens*. Biochem. Syst. Ecol. 15: 31-43.
- Hansen, S. A. 1975. Thin Layer Chromatographic Method for the Identification of mono-di and trisacharides. J. of Chrom. 107: 224-226.
- Harborne, J. B. 1967. Comparative Biochemistry of the Flavonoids. Academic Press. London.
- Harbone, J. B. 1972. Evolution and Function of Flavonoids in Plants. Recent Adv. Phytochem. 4: 107-141.
- Harborne, J. B. 1973. Phytochemical Methods. Chapman and Hall.
- Harborne, J. B.; Mabry, T. J. and Mabry H. (Eds). 1975. The Flavonoids. Chapman and Hall. London.
- Harborne, J. B. 1977 a. Introduction to Ecological Biochemistry. Academic Press. Londres.

- Harborne, J. B. 1977 b. Flavonoids and the Evolution of the Angiosperms. Biochem. Syst. Ecol. 5, 7-22.
- Harborne, J. B. 1979. Correlations between Flavonoid Chemistry Anatomy and Geography in the Restionaceae. Phytochem. 13: 1323-1327.
- Harborne, J. B. 1980. Plant Phenolics. En Bell, E. y Charlwood, B. V. (Eds), Secondary Plant Products. Enciclop. Pl. Physiol. 8: 329-402.
- Harborne, J. B. 1981. Evolving Flavonoid Patterns in Higher Plant. Proceedings of the International Bioflavonoid Symposium. Munich, FRG.
- Harborne, J. B. 1982. Introduction to Ecological Biochemistry (2nd Ed). Academic Press, Londres.
- Harborne, J. B. and Mabry, T. J. 1982. The Flavonoids. Advances in Research Chapman and Hall. London.
- Harborne, J. B. and Turner, B. L. 1984. Plant Chemosystematics. Academic Press, London
- Harborne, J. B. 1985. Phenolics and Plant Defence. En Van Sumere, C. F. and Les. P. J. (Eds), Annual Proceedings of Phytochemical Society of Europe. Vol. 25. Clarendon. Oxford.
- Hegnauer, R. 1969. Chemical evidence for the Classification of some Plant Taxa. In Perspectives in Phytochemistry, Harborne, J. B. and Swain, T, eds. pp 121-138. Academic Press, London, New York.
- Hegnauer, R. (ed) 1962-1973. Chemotaxonomic der Pflanzen. 6 Vols. Birkhauser. Verlag, Basel.

- Heitz, E. 1927. Chromosomen und Aberrante Chromosomen Zahlen. Abh. Naturwiss. Naturwiss. Vereim. Hamburg 21. 3-4: 47-57
- Henning, W. 1950. Grundzuge einer Theorie der Phylogenetischen Systematik. Deutscher Zentralverlag, Berlin.
- Henning, W. 1966. Phylogenetic Systematics. University of Illinois. Press, Urbana.
- Hodge, W. H. 1951. Three Native Tuber Food of the High Andes. Econ. Bot. 5 (2): 185-201.
- Hostettmann, K. 1985. Recent Advance in Methodology for Isolation and Purification of Plant Phenolics. En Van Sumere, C. F. and Lea, P. J. (eds), Annual Proceedings of Phytochemical Society of Europe. Vol. 25. Clarendon Press. Oxford.
- Humpries and Richardson, P. M. 1980. Hennig's method and Phytochemistry. In Bisby F. A.; Vaughan, J. G.; Wright, C. A. (Eds): Chemosystematics: Principles and Practice, 353-378. London: Academic Press.
- Hutchinson, J. 1973. The Families of Flowering Plants. Oxford. Univ. Press. London
- King, S. R. 1987. Four Endemic Andean Tuber Crops: Promising Food Resources for Agricultural Diversification. Mountain Research and Development 7 (1): 43-52.
- King, S. R. and Gershoff, S. N. 1987. Nutritional Evaluation of Three Underexploited Andean Tubers: Oxalis tuberosa, Ullucus tuberosus and Tropaeolum tuberosum. Econ. Bot. In Press.

- Knuth, R. 1930. Oxalidaceae. En Engler, A. (Ed). Planzenreich Vol. 1 (130): 43-389. Berlín
- Kolterman, D. A.; Breckon, G. J.; Kowal, R. R. 1984. Chemo-taxonomic Studies in Cnidoscolus (Euphorbiaceae) II. Flavonoids of C. aconitifolius, C. souzae and C. spinosus. Syst. Bot. 9 (1): pp 22-32.
- Kostoff, D.; Rogadrina, N. y Tichonova, A. 1935. Chromosome number of certain Angiosperm Plants (Nicotiana, Petunia, Oxalis, Secale y Púnica). Comptes Rendus de L'academics des Sciences de URSS 3 (9): 301-404.
- Kubitzki, K. 1984. Phytochemistry in Plant Systematics and Evolution. In Current Concepts in Plant Taxonomy. Heywood and Moore (EDS) Academic Press, London and Orlando.
- Levin, D. A. 1971. Plant Phenolics: an ecological perspective. Am. Nat. Vol. 105 (442): 157-181.
- Levy, M. 1976. Altered Glycoflavone Expression in Induced Autotetraploids of Plox drumondii. Biochem. Syst. Ecol. 4: 229-245.
- Lourteig, A. 1975. Oxalidaceae Extra Austroamericanae. Oxalis L. Section Thamnoxys Planchon. Phytol 1975, 29 (6): 449-471.
- Lourteig, A. 1980. Oxalidaceae Extra Sudamericanae 111, Subgenus Monoxalis (Small). Lourteig. Stat Nov. Phytol 1980, 46 (7): 451-459.
- Lourteig, A. 1983. Oxalidaceas. Flora Ilustrada Catarinense. Raulino Reitz (ED). Itajaí, Santa Catarina. Brasil.

- Mabry, T. J. 1972. The Chemistry of Geographical races. Pure and Applied Chemistry 34: 377-400.
- Marks, G. E. 1956. Chromosome Numbers in the Genus Oxalis. New Phytol. 55 (1): 120-122
- Markham, R. K. 1982. Techniques of Flavonoid Identification. Academic Press. London.
- Mastenbroek, D. y Van Brederode, J. 1986. The Possible Evolution of Silene Pratensis as deduced for Present Day Variation Patterns. Biochem. Syst. Ecol. Vol. 14: 165-182.
- Mc. Clure, J. W. 1975. Physiology and Functions of Flavonoids. In the Flavonoids, Harbone, J. B.; Mabry, T. J. and Mabry eds. pp 970-1055. Academic Press. New York.
- Mc. Clure, J. W. 1979. Physiology of Phenolic Compounds. Recent Advances in Phytochemistry, 12: 525-556.
- Meares, J. A. 1980. Flavonoid diversity and geographic endemic in Parthenium. Biochem. Syst. Ecol. 8: 361-370.
- Moore, D. M.; Harbone, J. B., Williams, C. A. 1970. Chemotaxonomy, Variation and Geographical distribution of the Empe-traceae. J. Linn. Soc. Bot. Vol. 63: 277-293.
- Muzarov, E. N., Ruzieva, R. K. H., Akulova, E. A. y Zaletska-ya, O. Y. 1980. Influence of Flavonols on Electron Trans-
port and Photophosforilation in Choroplast. Soviet Pl. Physiol. 27: 505-510.
- Naranjo, C. A.; Molina, L. M.; Poggio, L; Mulgura de Romero, M. 1982. Estudios citotaxonómicos y evolutivos en especies herbáceas sudamericanas de Oxalis. (Oxalidaceae) I. Bot Soc. Argent. Bot. 20, 3-4: 183-200.

- Nicklas, K. J.; Giannasi, D. E. and Baghai N. L. 1985. Paleobiochemistry of North American Fossil Lirodendron sp. Biochem. Syst. Ecol. Vol. 13: 1-5.
- Payne, W. W., Geissman, T. A.; Lucas, A. J. and Saitoh, T. 1973. Chemosystematics and Taxonomy of Ambrosia Chamissoes. Biochem. Syst. 1, 21-33.
- Payne, W. W. 1976. Biochemistry and species problems in Ambrosia (Asteraceae-Ambrosieae). Pl. Syst. Evol. 125, 169-178.
- Rhodes, M. J. C. 1985. The Physiological significance of Plant Phenolic Compounds. En Van Sumere, C. F. y Lea, P. J. (Ed). Annual Proceedings of the Phytochemical Society of Europe. Vol 25. Clarendon, Press. Oxford
- Riberau-Gayon, P. 1972. Plants Phenolics. Oliver and Boyd. Edinburg.
- Richardson, M. P. and Young, D. 1982. The Phylogenetic Content of Flavonoid Point Scores. Biochem. Syst. and Ecol. 10: 251-257.
- Rieseberg, L. H. and Soltis, D. E. 1987. Flavonoids of Fossil Miocene Platanus and its Extant Relatives. Biochem. Syst. Ecol. Vol. 15: 109-112.
- Robertson, K. R. 1975. The Oxalidaceae in the Southeastern United States. J. Arnold Arbor. Vol. 56. 223-230.
- Rohlf, F. J.; Kishpang, J. and Kirk, D. 1982. Numerical Taxonomy System of Multivariate Statistical Programs. Tech. Rep. State University of New York at Stony Brook. New York.

- Salter, T. M. 1944. The Genus Oxalis in South Africa: a Taxonomic Revision. Suppl. J. S. Afr. Bot. 1.
- Seigler, D. S. and Prince, P. W. 1976. Secondary Compounds in Plants: Primary Functions. Am. Nat. 110, 445-451
- Seigler, D. S. 1981. Secondary Metabolites and Plant Systematics. En Conn., E. E. and Stumpf P. K. (eds). The Biochemistry of Plants. Academic Press. London.
- Smith, P. M. 1973. Observations on some critical bromegrasses. Watsonia 9, 319-322.
- Smith, P. M. 1976. The Chemotaxonomy of Plants. Elsevier, New York.
- Smith, D. M. 1980. Flavonoid Analysis of the Pityrogramma trianguaris Complex. Bull. Torrey Bot. Club. 107: 134-145.
- Stebbins, G. L. 1974. Flowering Plants. Evolution above the Species Level. The Belknap Press of Harvard Univ. Press, Cambridge, Massachussets.
- Stenlid, G. 1976. Effects of substituents in the A- ring on the Physiological Activity of Flavones. Phytochem 15: 911-912.
- Stuessy, T. F. 1980. Cladistics and Plant Systematics: problems and prospects. Syst. Bot. 5, 109-111
- Swain, T. 1975. Evolution of Flavonoid Compounds. In The Flavonoids. Harbone, J. B.; Mabry T. J. and Mabry eds, pp 1096-1126. Chapman and Hall. London.
- Swain, T. 1976. Secondary Metabolism and Evolution (M. Luckner,

- K. Mothes and Noveril., eds) pp 411-421. Dtsch. Akad. Naturf. Leopold, Hall.
- Swain, T. 1977. Secondary Compounds as Protective Agents. Ann. Rev. Plant Physiol. 2, 479-501.
- Swain, T. 1985. Plant Phenolics: Past and Future. En Van Sumere, C. F. and Lea, P. J. (Eds), Annual Proceeding of Phytochemical Society of Europe. Vol. 25. Clarendon. Oxford.
- Tetenyi, P. 1970. Infraespecific Chemical Taxa of Medicinal Plants. Akas, Kiadó, Budapest.
- Thorne, R. F. 1981. Phytochemistry and Angiosperm Phylogeny. In Phytochemistry and Angiosperm Phylogeny. Young, D. A. and Seigler, D. S. pp 233-276. Praeger, New York.
- Veldkamp, J. F. 1971. Oxalidaceae. In C. G/G/ Van Steenis, Ed, Fl. Males I. 7: 151-178.
- Wagner, Jr. W. H. 1980. Origin and Philosophy of the Ground-plan-divergence Method of Cladistic. Syst. Bot. 5 (2): 173-193.
- Wagner, G. J. 1982. Compartmentation in Plant Cells: The Role of the Vacuole Recent Adv. Phytochem. 16, 1-46.
- Wagner, J' 1985. New Plant Phenolics of Pharmaceutical Interest. En Van Sumere, C. F. and Lea, P. J. (Eds), Annual Proceeding of Phytochemical Society of Europe. Vol. 25. Clarendon. Oxford.
- Warburg, E. F. 1938. Taxonomy and Relationship in Geraniales in the Light of Their Citology II. New Phytol. 37 (3): 189-210.

- Wells, E. F. and Bohm, B. A. 1980. Chemotaxonomic Studies in the Saxifragaceae S. L. 15. The Flavonoids of Sub-section Villosae Section Heuchera in the Genus Heuchera Can. J. Bot. 58: 1459-1463.
- Wilkins, C. K. and Bohm, B. A. 1976. Chemotaxonomic Studies in the Saxifragaceae. S. L. 4. The Flavonoids of Heuchera micrantha var. diversifolia. Can. J. Bot. 54: 2133-2140
- Williams, C. A., Harborne, J. B. and Smith, P. 1973. The Taxonomic Significance of Leaf Flavonoids in Saccharum and Related Genera. Phytochem. Vol. 13: 1141-1149.
- Wolf, S. J. Denford, K. E. 1984. Arnica gracilis (Compositae) a natural hybrid between A. latifolia and A. cordifolia. Syst. Bot. 9 (1): 12-16.
- Wu-Leung, Woot-Tseung and Flores, M. 1961. Tabla de Composición de alimentos para uso en América Latina. Guatemala, Inst. de Nutr. de Centro América y Panamá
- Young, D. A. 1976. Flavonoid Chemistry and Phylogenetic Relationships of the Julianaceae. Syst. Bot. 1, 149-162.
- Young, D. A. 1981. The usefulness of flavonoids in Angiosperm Phylogeny: Some selected examples. pp 205-232, in Young, D. A. and Seigler D. S. (eds). Phytochemistry and Angiosperm Phylogeny. Praeger, New York.
- Young, D. A. and Seigler, D. S. 1981. Phytochemistry and Angiosperm Phylogeny. Praeger, New York.

Correspondiente a la omisión de la página 131

- Friend, J. 1985. Phenolic Substance and Plant Disease. En Van Sumere, C. F. and Lea, P. J. (Eds), Annual Proceedings of Phytochemical Society of Europe. Vol. 25. Clarendon Press. Oxford.
- Froemel, S; Vlaming, P; Stotoz, G.; Wiering, H. ; Forkman, G. and Schram, A. W. 1985. Genetic and Biochemical Studies on the Conversion of Flavanones to Dihydroflavonols in Flower of *Patunia hybrida*. Theoretical and Applied Genetics 70 (5): 561-568.
- Frost, S.; Harborne, J. B. and King, L. 1977. Identification of Flavonoids in Five Chemical races of Cultivated Barley. Hereditas 85: 163-168
- Funk, V. A.; Brooks, D. R. 1981. Advances in Cladistics. New York, Bot. Gard, N. Y.
- Giannasi, D. E. and Niklas, K. J. 1977. Flayonoid and other Chemical Constituents of fossil Miocene Celtis and Ulmus (Succor Creek Flora) Science 197: 765-767.
- Giannasi, D. 1980. Flavonoid Evidence for generic lines in selected Gymnogramnoid ferns. Bulletin of the Torrey Botanical Club. Vol. 107; N° 2 pp 128-133.
- Giannasi, D. E. 1986. Phytochemical Aspects of Phylogeny in Hamamelidae. Ann. Missouri Bot. Gard. 73: 417-437.
- Gibbs, P. E.; Marshall, D. and Brunton, D., 1978. Studies on the Cytology of Oxalis tuberosa and Tropaeolum tuberosum. Notes Roy. Bot. Gard. Edinburg 37: 215-220.

- Gornall, R. J. and Bohm, B. A. 1978. Angiosperm Flavonoid Evolution. A reappraisal. Syst. Bot. Ecol. 3, 353-368.
- Gornall, R. J. Bohm B. A. and Dalhgren, R. 1979. The distribution of Flavonoids in the Angiosperms. Bot. Notiser 132: 1-30.
- Gottlieb, O. R. 1982. Micromolecular Evolution, Systematics and Ecology: an Essay into a Nobel Botanical Discipline, pp 165. Springer-Verlag, Berlin.
- Griffhs, D. W. and Welch, R. W. 1982. Genotypic and Environmental Variation in the Total Phenol and Flavonol Contents of Barley Grain. Journal of Science of Food and Agricultural 33 (6): 521-527.
- Grob, K. and Matile, P. 1980. Capillary G. C. of glucosilanate, derived horseradish constituents. Phytochem. 19, 1789-1794.