DIARILPROPANOS Y DERIVADO INDOLICO EN MADERA DE VIROLA SEBIFERA Y VIROLA CALOPHYLLOIDEA.

Ruth Von Rotz R., Luis E. Cuca S. y Juan C. Martínez V.*
*Departamento de Química, Facultad de Ciencias
Universidad Nacional de Colombia, A.A. 14490, Bogotá, Colombia.

Keywords: *Virola sebifera, Virola calophylloidea,* Myristicaceae; 1,3-diarylpropanes; Virolane; Virolanols, alkaloid.

RESUMEN

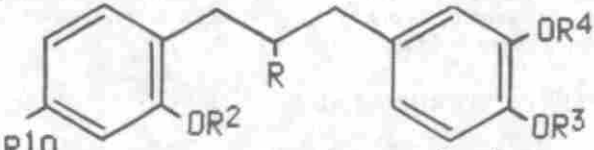
De la madera de *Virola sebifera* fueron aislados tres diarilpropanos: 1-(4'-hidroxi-2'-metoxifenil-3-(3''-hidroxi-4''-metoxifenil)-propano, Virolanol B y Virolanol C. De la madera de *Virola calophylloidea* fue aislado el 3-indolcarboxaldehido.

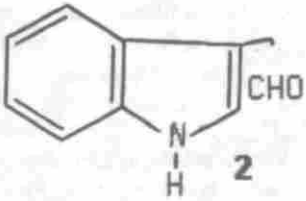
ABSTRACT

Extraction of trunk wood of *Virola sebifera* furnished three known diarylpropanes, 1-(4'-hydroxy-2'-methoxyphenyl)-3(3''-hydroxy-4''-methoxyphenyl)-propane, Virolanol B and Virolanol C. From the trunk wood of *Virola calophylloidea* was isolated Indol-3-carboxaldehyde.

INTRODUCCION

En trabajos previos sobre *Virola sebifera* describimos la existencia de lignanos furofuránicos en las hojas (1) y en la corteza (2). En este trabajo se presenta el estudio del extracto bencénico directo de la madera de *V. sebifera* y del extracto bencénico del extracto etanólico de la madera de *V. sebifera,* que mostraron la misma composición de sustancias (cromatografía de capa delgada y espectros de RMN^{1}H idénticos y de los cuales se obtuvieron los diarilpropanos 1a, 1b y 1c. También se describe la presencia del 3-indolcarboxaldehido, 2, en la madera de *V. calophylloidea* en la cual ya se había mostrado la presencia del diarilpropano 1d y otros flavonoides (3).





2

1a R = H, $R^1 = R^4 = H$, $R^2 = R^3 = Me$
1b R = OH, $R^1 = R^2 = R^3 = H$, $R^4 = Me$
1c R = OH, $R^1 = R^4 = Me$, $R^2 = R^3 = H$
1d R = H, $R^1 = R^4 = Me$, $R^2 = R^3 = H$
1e R = H, $R^1 = R^3 = Me$, $R^2 = R^4 = H$

RESULTADOS Y DISCUSION

El análisis de los espectros de RMN^{1}H y ^{13}C de **1a** mostró la estructura básica de un 1,3-diarilpropano (4). En efecto, el espectro de RMN^{13}C totalmente desacoplado revela la presencia de dos anillos aromáticos (12 señales entre 98 y 160 ppm) y las señales en δ: 29.00, 31,66 y 35.122, que corresponden a grupos CH_2 según el espectro DEPT, son asociadas con la cadena trimetilénica. La presencia de dos -OMe y dos -OH, como sustituyentes de los anillos, fue determinada en los espectros de RMN^{1}H (δ 3.70. 3H y δ 3.82. 3H; 2-OMe) y RMN^{13}C (δ 55.06 y 55.68; 2-OMe) de **1a** y en el espectro de RMN^{1}H del acetato de **1a** (δ 2.25 6H; 2 CH_3COO-). El espectro de masas de **1a** mostró solamente un pico intenso, en m/z = 137, que corresponde al rompimiento bencílico para ambos anillos, lo que permite afirmar que en cada uno de ellos hay un -OH y un -OMe. La localización de estos sustituyentes se hizo con la ayuda del espectro de RMN^{13}C.

El compuesto **1a** ya fue sintetizado (5) y también se encuentra descrito como producto natural aislado de *V. multinervia* (6), pero los datos de RMN^{1}H atribuidos en (6) para el anillo A no están en concordancia con los del producto de síntesis, siendo que estos últimos coinciden con los obtenidos por nosotros. Para el producto de síntesis la señal del protón H-5' (δ 6.40,dd,J = 8 y 2 Hz) se encuentra a campo más alto que la del protón H-3' (δ 6.46, d, J = 2 Hz), mientras que en el compuesto obtenido de *V. multinervia* se encuentran al contrario: H-5' (δ 6.42, dd, J = 8 y 2 Hz) y H-3' (δ 6.38, d, J = 2 Hz). Esto lleva a considerar que en la estructura del compuesto obtenido de *V. multinervia* la asignación de los sustituyentes del anillo A fue errada (está invertida), siendo su estructura correcta **1e**. Por consiguiente **1a**, conocido como producto de síntesis, se describe por primera vez como producto natural.

Los compuestos **1b** y **1c** fueron caracterizados por comparación de sus datos espectroscópicos (IR, UV, RMN^{1}H y EM) con los descritos en la literatura (8) para el Virolanol B y Virolanol C, respectivamente.

El compuesto **2** fue identificado como 3-indolcarboxaldehido por comparación de su espectro de masa con el de la biblioteca del espectrómetro y de sus espectros de RMN^{1}H e IR con los espectros del compuesto original, (8) y (9) respectivamente. La presencia de **2** en *V. calophylloidea* está estrechamente correlacionada con la existencia de alcaloides β-carbolínicos y triptamínicos en esta especie y en gran número de especies del género *Virola* (10), siendo ésta la primera vez que dicha sustancia se encuentra como producto natural.

PARTE EXPERIMENTAL

Virola sebifera. El material vegetal utilizado fue el del mismo especimen descrito en los trabajos sobre hojas (1) y corteza (2). Se tomaron dos muestras de la madera seca y molida (3.5 Kg cada una). La primera meustra se extrajo en soxhlet con C_6H_6 (15 lt), recuperando el solvente cada 8 días hasta que no presentó más coloración (32 días) y después de elimianción del solvente se obtuvo el extracto

I (10 g). La segunda muestra se sometió a maceración con EtOH (15 lt) recuperando el solvente cada 20 días; después de la eliminación del solvente de tres maceraciones se obtuvo el extracto etanólico (160 g) que fue sometido a extracción en soxhlet con C_6H_6 (1 lt) y después de eliminar el solvente se obtuvo el extracto II (10.22 g). Los extractos I y II fueron comparados por cromatografía en capa delgada (CCD) en sílica gel con diferentes sistemas de eluyentes, presentando características similares en Rf e intensidad de las manchas y también sus espectros de RMN^{1}H fueron idénticos.

El extracto I (10 g) fue sometido a cromatografía de columna (CC) en sílica gel (300 g) eluyendo con C_6H_6-$(CH_3)_2CO$ de polaridad creciente y se obtuvieron cuatro fracciones (A-D). La fracción A (5.65 g) estaba compuesta por sustancias alifáticas y terpenos que no se identificaron. La fracción B (0.97 g) sometida a CC consecutivas, eluyendo la primera con éter de petróleo-AcOEt (7:3) y la segunda con $CHCl_3$-AcOEt (6:4), produjo el compuesto **1a** (320 mg). De la fracción C (0.37 g) sometida a CC seguida de CCD preparativa, eluyendo las dos con $CHCl_3$-$(CH_3)_2CO$ (7:3), se obtuvieron los compuestos **1b** (28 mg) y **1c** (14 mg). La fracción D (1.5 g) estaba compuesta por sustancias muy polares.

Del extracto II, utilizando los mismos métodos cromatográficos, también se obtuvieron los compuestos **1a**, **1b** y **1c**.

Virola calophylloidea. En trabajo previo realizado sobre madera de esta especie (3) se describió la obtención de **1d** y otros dos flavonoides. Continuando la purificación de la fracción E (4.07 g) por CC en sílica gel, eluyendo con $CHCl_3$-$(CH_3)_2CO$ (9:1), seguida de CCD preparativa con el mismo eluyente (7:3) se obtuvo la sustancia **2** (25 mg).

1-(4'-hidroxi-2'-metoxifenil)-3-(3''-hidroxi-4''-metoxifenil)-propano. (1a). Aceite. IR, UV, RMN^{1}H y EM: ver bibliografía (5). RMN^{13}C (22.5 MHz, $CDCl_3$) δ (DEPT, atribución): 29.00 (CH_2, C-2), 31.66 (CH_2, C-1), 35.12 (CH_2, C-3), 55.06 (CH_3, OMe-4''), 55.68 (CH_3, OMe-2'), 98.89 (CH, C-3'), 106.50 (CH, C-5'), 111.08 (CH, C-2''), 114.11 (CH, C-5''), 120.77 (CH, C-6''), 122.53 (C, C-1'), 129.96 (CH, C-6'), 134.75 (C, C-1''), 143.01 (C, C-3''), 146.18 (C, C-4''), 154.79 (C, C-4'), 158.18 (C, C-2').

Diacetato de 1a. Aceite. IR, Vmax., cm^{-1}: 1760, 1605, 1505, 1460, 1370, 1200, 1150, 1030, 957, 900, 825. RMN^{1}H (60 MHz, $CDCl_3$, TMS), δ: 1.70-2.20 (2H, m, -CH_2-), 2.25 (6H, s, 2-OAc), 2.68 (4H, t, J = 7 Hz, 2ArCH_2-), 3.77, 3.80 (6H, 2s, 2-OMe), 6.62 (1H, d, J = 2 Hz, H-3'), 6.67 (1H, dd, J = 8 y 2 Hz, H-5'), 6.80-7.15 (3H, m, H-2'', H-5'', H-6''), 7.15 (1H, d, J = 8 Hz, H-6').

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Programa de Investigación Fitoquímica de la Segunda Expedición Botánica-COLCIENCIAS y al Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia, por la financiación de este proyecto.

BIBLIOGRAFIA

1. VON ROTZ, R., CUCA S., L.E. y MARTINEZ V., J.C. Rev. Colombiana de Química 1987. **16** (1-2), 51.

2. MARTINEZ V., J.C., CUCA S., L.E. y MARTINEZ, P., Rev. Colombiana de Química 1985. **14** (1-2), 117.

3. MARTINEZ V., J.C. and CUCA S., L.E., J. Nat. Prod. 1987. **50**, 1045.

4. SALAZAR, L.M., CUCA S., L.E. y MARTINEZ V., J.C., Rev. Colombiana de Química 1988. **17** (1-2), 33.

5. MORAIS, A., BRAZ FILHO, R. and GOTTLIEB, O.R., Phytochemistry, 1985. **24**, 3023.

6. BRAZ FILHO, R., GOTTLIEB, O.R. and PINHO, S.L., Phytochemistry 1976. **15**, 567.

7. KIJJOA, A., GIESBRECH, A.M., GOTTLIEB, O.R. and GOTTLIEB, H.E., Phytochemistry 1981. **20**, 1385.

8. POUCHERT, C.J. and CAMPBELL, J.R., "The Aldrich Library of NMR Spectra", Aldrich Chemical Company, Vol. VIII, p. 62D. 1974.

9. POUCHERT, C.J., "The Aldrich Library of Infrared Spectra", Aldrich Chemical Company, Second Edition, p. 1087E. 1975.

10. AGURELL, S., HOLMSTEDT, B., LINDGREEN, S.E. and SCHULTES, R.E., Acta Chem. Scand. 1969. **23**, 903.