

QUÍMICA DE ESPECIES DEL GENERO *ESPELETIA*

Espeletia killipii - *Espeletia tunjana*.*

Torrenegra, Rubén D.*; Téllez A., Alba Nohemí., García, Gladys.

*Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Pontificia Universidad Javeriana, Bogotá, Colombia.

Keywords: *Espeletia killipii*, *E. tunjana*, Asteraceae, Heliantheae; Espeletiinae; Melampodiinae, kaurénicos, melampólidos.

RESUMEN

De las partes aéreas de 2 especies del género Espeletia se aislaron compuestos del tipo diterpeno Acido (+)Kaur-9(11),16-dien-19-oico, el (-)Kaur-16-en-19-ol, los terpenos friedelina, sitosterol-estigmasterol, y dos sesquiterpenlactonas del tipo melampólido, Acetato de Longipilin y Polimatin B. Los últimos compuestos no reportados hasta el momento en la química del género Espeletia. Del extracto etanólico se identificaron dos flavonoides: Quercetina y 3-metoxiquercetina.

ABSTRACT

From the aerial parts of two species of the genus Espeletia were isolated two diterpene type compounds:(+)Kaur-9(11)-16-dien-19-oic acid, (-)Kaur-16-en-19-ol, the terpenes: Friedelin, sitosterol, stigmasterol and two melampolide type sesquiterpene-lactones: Longipilin acetate and polymatin B. The latter compounds have not been reported in the genus Espeletia. From the ethanolic extract were identified two flavonoids: Quercetin and 3-methoxy quercetin.

INTRODUCCION

Las especies *Espeletia tunjana* Cuatr. y *E. killipii* Cuatr. (Asteraceae-Heliantheae) comúnmente denominadas frailejón, se recolectaron en la cordillera Oriental en los departamentos de Boyacá y Cundinamarca (Colombia) crecen a una altura entre los 2600 y 3300 msnm., formando parte

* Parte I. del programa de Investigación Química de especies del género Espeletia.

esencial del paisaje típico paramuno. De acuerdo con la medicina popular la decocción de la hoja es utilizada para el asma y afecciones pulmonares; la planta produce una resina aplicable en el reumatismo y dolor de oído [1]. Además por la extensa magnitud de esta tribu y la similitud morfológica que presentan algunas de sus géneros, se presentan problemas para su clasificación taxonómica a nivel de subtribu.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De los extractos etéreos de hojas e inflorescencias de *E. killipii* se aislaron los compuestos derivados del kaureno: ácido kaur- 9(11),16-dien-19-oíco **I** [2,3,4], kaur-16-en-19-ol **II** [5], los melampólidos polimatin **B III** [6,7] y acetato de longipilin **IV** [8,9], los terpenos friedelina **V**, la mezcla sitosterol y estigmasterol **VI** y los flavonoides conocidos Quercetina y 3-metoxiqueracetina **VII** y **VIII**. De la *E. tunjana* se aislaron los compuestos **I**, **II**, **IV**.

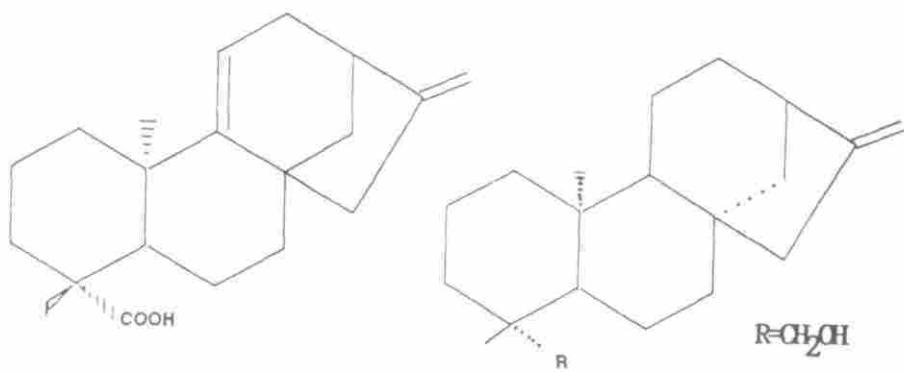
Se aislaron, por primera vez, en la química del género Espeletia las sesquiterpenlactonas del tipo melampólido:

Polimatin B (III): Compuesto de fórmula molecular $C_{23}H_{28}O_8$, EIMS m/z 432(M+), 372, 272, 83(pico base), 55. El espectro ^1H NMR presenta señales en 3.8(s) (grupo metilo/éster), 2.0(s) (grupo metilo/acetato) y 6.1 (m), 1.8(m), 1.95(m) (grupo angelato). Además hay señales en 6.3(d, J=3.5 Hz), 5.8(d,J=3.5 Hz) y 2.7(m), que son características de una lactona insaturada. El espectro ^{13}C NMR DEPT/COM presenta señales para 5 grupos CH_3 , 3 grupos CH_2 , 7 grupos CH y 8 grupos C, para un total de 23 átomos de carbono, las asignaciones por analogía se presentan en la tabla 1. Con base en los datos espectrales, sus constantes físicas y por comparación con los datos reportados en la literatura, se deduce que el compuesto es una sesquiterpenlactona del tipo melampólido con sustituyentes metil éster, acetoxi y angelato.

Acetato de longipilina (IV): Sólido blanco con Pf:163-165 °C; Rf: 0.53 en petrol:AcOEt (6:4), sílica gel. Coloración verde azulosa con $\text{CoCl}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$. El espectro I.R. presenta absorciones en 1780 cm^{-1} , característico de una lactona, en 1740 y 1240 cm^{-1} (grupo acetato) y en 1720 cm^{-1} (grupo ester). El espectro de ^1H NMR confirma la presencia de la lactona mediante las señales en 6.3 (d J=3.42 Hz), 5.9(d, J=2.44 Hz), 2.7(m). El grupo metil éster se evidencia con la señal en 3.8 y el grupo angelato con las señales en 1.7(m), 1.9 y 1.7(m). El espectro ^{13}C NMR DEPT/COM presenta señales para 7 grupos CH, 3 grupos CH_2 , 5 grupos CH_3 , 8 grupos C, para un total de 23 átomos de carbono de la estructura, las asignaciones respectivas apare-

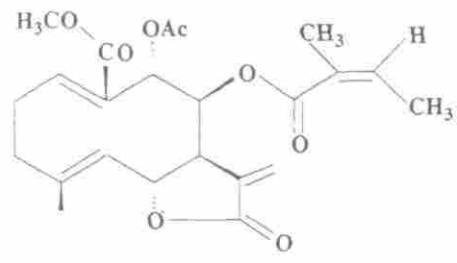
cen en la tabla I. El espectro de masas presenta el ión molecular en 448 correspondiente a la fórmula $C_{23}H_{28}O_9$, además los iones en m/z 388 ($M-HOAc$), 348($M-C_4H_7CO_2H$), 83($C_4H_7CO^+$) y el pico base en 55 ($C_4H_7^+$). La comparación de los datos espectroscópicos con los de la literatura permitieron identificar el compuesto IV, como el germacranólido del tipo melampólido denominado **Acetato de longipilina**.

Del extracto etanólico, se aislaron e identificaron por comparación con patrones las flavonas: 3-metoxiqueracetina y queracetina.

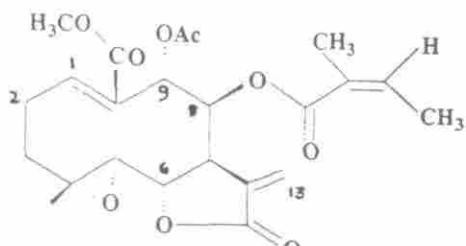


I.

II.

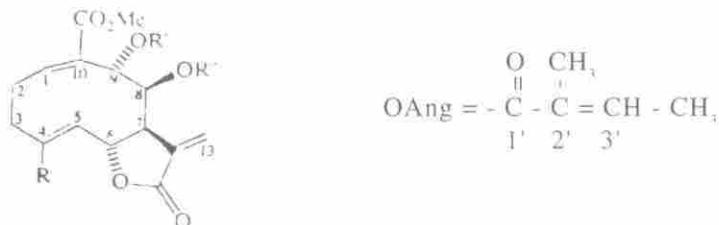


III.



IV.

ESTRUCTURA GENERAL DE UN MELAMPOLIDO



PARTE EXPERIMENTAL

Los puntos de fusión se tomaron en un fusiómetro Melt Temp. Laboratory Devices. Los espectros ^1H NMR (CDCl_3) y ^{13}C NMR (CDCl_3) se tomaron en un espectrómetro Jeol FX 90Q, a 90 MHz y 22.5 MHz, respectivamente, utilizando TMS como estándar interno. Los espectros I.R (KBr) se tomaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer 710 B. Los espectros de masas fueron obtenidos en un instrumento Shimadzu 9020 D.F., a 70 eV.

La *Espeletia killipii* Cuatr. se recolectó en el Páramo de Chingaza (Departamento de Cundinamarca) a 3000 msnm, la *Espeletia tunjana* Cuatr. en el Páramo de Tunja (Departamento de Boyacá) Km. 10 vía Tunja Arcabuco a 3110 msnm. Las plantas fueron determinadas por el Doctor Santiago Diaz, en el Herbario Nacional Colombiano con los números de colección 321751 y 321052 respectivamente.

El material, seco y molido de las dos especies (1.0 kg), se extrajo con éter de petróleo en un extractor soxhlet durante 72 h, se floculó con metanol, se decoloró y concentró al vacío hasta sequedad. El extracto obtenido (8 g) se percoló en una columna de sílica gel 60 G. Merck (0.063-0.200 mm) utilizando como eluentes los solventes éter de petróleo y acetato de étilo en orden creciente de polaridad: petrol:AcOEt 15:1, 10:1, 8:2, 6:4, 1:1 y finalmente AcOEt. De la especie *E. killipii* se aislaron los compuestos **I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII**, y de la especie *E. tunjana*, los compuestos **I, II, IV**. Los compuestos se purificaron por cristalización fraccionada con petrol:AcOEt.

Ácido Kaur-9(11)-16-dien-19-oico (I). Cristales blancos, PF: 156-158°C, $R_f=0.74$ (petrol-AcOEt 7:3, silica gel); I.R. (cm^{-1}), 2900 (banda ancha, COOH), 1685 ($\text{C}=\text{O}$), 1650, y 872 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 800 ($\text{C}=\text{CH}-$); ^1H NMR (CDCl_3) (ppm): 1.05 (s, CH_3), 1.28 (s-t- CH_3), 4.55 y 4.86 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 5.24 (t, H-C-11). $[\alpha]_{D}^{25} = +42.8^\circ$ ($\text{C}=0.97 \text{ CHCl}_3$).

Ent-kaur-16-en-19-ol (II). Cristales blancos, m.p. 138-140°C, Rf=0.72 (petrol-AcOEt 7:3, silica gel); I.R. (cm^{-1}) 3600(OH), 2850, 875 (C-H), 1650(C=C), 1000(C-O), 800 (C=CH₂); ¹H NMR (CDCl_3) (ppm): 0.95 (s, CH₃), 2.66 (H-13), 3.45 - 3.77 (q, AB-axial CH₂O en C-4), 4.8 (C=CH₂). $[\alpha]_{D}^{25} = -62^\circ$ (C=0.7 CHCl_3).

Polimatin B (III). Cristales blancos mp. 124-126°C, Rf: 0.65 (petrol-AcOEt) 9:1, silica gel), ¹H NMR (CDCl_3) (ppm): 7.01(dd, J= 10.8, 11.7Hz, H-1),

Tabla 1. Desplazamientos Químicos de ¹³CNMR de los compuestos III y IV.

Número Carbono	Tipo de C	Compuesto III (ppm)	Tipo de C	Compuesto IV. (ppm)
1	-CH=	148.70	-CH=	149.20
2	CH ₂	26.10	CH ₂	24.40
3	CH ₂	36.90	CH ₂	35.10
4	-C=	138.50	C	59.20
5	=CH-	126.30	CH-O	62.50
6	CH-O	75.67	CH-O	76.00
7	CH	51.00	CH	45.30
8	CH-O	71.20	CH-O	70.40a
9	CH-OAc	69.10	CH-OAc	69.40a
10	=C-COO-	126.90	C-C=O	126.40
11	O-C=O	134.60	O-C=O	133.40
12	-C=CH ₂	165.90 ^b	-C=CH ₂	165.30 ^b
13	=CH ₂	121.50	=CH ₂	122.50
14	-COO-	166.20	-COO-	165.70 ^b
15	CH ₃	16.92 ^b	CH ₃	17.20
Me-ester	CH ₃ -O-CO	52.10	CH ₃ -O-CO	52.10
OAc	C=O	170.00 ^c	C=O	170.00 ^c
	CH ₃ -COO-	20.30 ^a	CH ₃ -COO	20.10 ^a
OAng				
1'	-COO-	169.00 ^c	-COO-	168.00 ^c
2'	-C=C	130.7	-C=C	129.00
3'	=CH-	139.30	=CH-	139.70
	CH ₃ -C-	20.70 ^a	CH ₃ -C-	20.40 ^a
	CH ₃ -CH	15.60	CH ₃ -CH	15.40

Las asignaciones se realizaron por analogía, [10,11].

^{a,b,c} señales intercambiables.

2.48(m,H-2a), 2.6(m, H-2b), 2.1 (H-3a), 2.3(s, H-3b), 4.9 (m, H-5), 5.1(dd, J=10 , 9.5 Hz, H-6), 2.75(m, H-7), 6.65 (dd, J=9 y 2 Hz ,H-8), 5.4(d, J= 9Hz, H-9), 5.7(d, J=3.5 Hz, H-13a), 6.3(d, J=3.5 Hz, H-13b), 1.98(s, H-15), 3.8(s, OMe), 2.0(s, OAc), 6.05 (m, H-3'-OAng), 1.8 (m, CH₃-C2'-OAng), 1.95(m, CH₃ en C3'O Ang). EIMS m/z 432(M+), 372, 272, 83(pico base) 55.
[α]_D²¹ = + 38° (C=0.9 CHCl₃).

Acetato de Longipilina (IV). Cristales blancos, PF: 163°C (desc), Rf: 0.53 (petrol-AcOEt 6:4, silica gel); I.R. (CHCl₃) (cm⁻¹), 1780, 1740, 1720, 1650, 1220; ¹H NMR (CDCl₃) (ppm): 7.1 (dd, J=9.9 y 9 Hz, H-1), 3.05(m, H-2), 2.4(m, H-2b), 1.25(m, H-3a), 2.6(s, H-3b), 2.7(m, H-5), 4.25 (dd, J=9.52 y 9.76 Hz, H-6), 2.9(dq,J=1.94 Hz, H-7), 6.8 (dd,J= 0.98, 1.22, y 9.77Hz) H-8), 5.83(d,J=8.5Hz, H-9), 5.9 (d,J=2.44 Hz, H-13a) 6.3(d,J= 3.42 Hz, H-13b), 1.7(H-13), 3.8(s, OMe), 2.0(s, OAc), OAng: 6:1(d), 1.5 (d), 1.9(m). EIMS m/z 448(M+), 388, 348, 83, 43.
[α]_D²¹ = -21° (C=1.1, CHCl₃).

Friedelan-3-ona (V). Sólido blanco, PF: 245°C; EIMS: m/z (Int.) 426 (27), 411(8), 302(17), 246(17), 231(15), 218(19), 205(26), 69(100).

[α]_D²¹ = -17° (C=0.6, CHCl₃).

Los compuestos VI, VII y VIII corresponden a la mezcla sitosterol-estigmasterol y los flavonoides: 3- metoxi-quercetina y quercetina respectivamente.

RECONOCIMIENTOS

Al Dr. Julio A. Pedrózo, de la Universidad Javeriana, Al Dr. Santiago Diaz del Herbario Nacional Colombiano y al Fondo Colciencias-Icfes-Ictex por su apoyo económico.

BIBLIOGRAFIA

1. García, B. *Plantas Medicinales de Colombia*. 1975. 83.
2. Brieskorn, C. und Pohlmann, E. *Tetrahedron Lett.* 1968. 5661.
3. Proano, O. and Arteaga, M. *Politécnica*. 1972. 2, 45.
4. Usobilaga, A., de Hernández, J., Pérez, N., and Kiriakidis, M. *Phytochemistry*. 1973. 12, 2999.
5. Piozzi, F., Passannanti, S., Paternostro, M. P. und Sprio, V. *Phytochemistry*. 1971. 10, 1164.
6. Bohlmann, F., Jakupovic, J., Zdero, C., King, und Robinson, H. *Phytochemistry*. 1979. 18, 625.
7. Le Van, N. *Phytochemistry*. 1979. 18, 851.
8. Bohlman, F., Ziesche, J., King, R. und Robinson, H. *Phytochemistry*. 1980. 19, 973.
9. Seaman, F. and Fischer, N. *Phytochemistry*. 1978. 17, 2131.
10. Romo de Vivar, A. *Phytochemistry*. 1982. 21, 375.
11. Jakupovic, J. *Phytochemistry*. 1988. 27, 3881.
12. Cuatrecasas, J. *Phytologia*. 1976. 35, 43.
13. Gunatilaka, A. *Phytochemistry*. 1983. 22, 991.
14. Harborne, J.B. *Phytochemistry methods*. Chapman Hall. 1976.
15. Smith, A. C. and Koch, M. *Brittonia*. 1935. 1, 479.