

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 Ácido (+)Kaur-9(11),16-dien-19-oico, el (-)Kaur-16-en-19-ol, los terpenos friedelina, sitosterol-stigmasterol, 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*) comunmente 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 DISCUSION

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-oico **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-metoxiquercetina **VII** y **VIII**. De la *E. tunjana* se aislaron los compuestos **I**, **II**, **IV**.

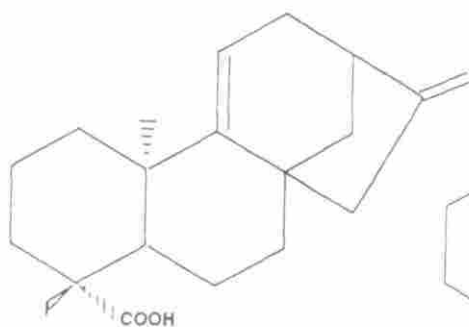
Se aislaron, por primera vez, en la química del género *Espeletia* las sesquiterpenlactonas del tipo melampólido:

Polimatin B (III): Compuesto de fórmula molecular $C_{23}H_{38}O_8$, 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 I. 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.

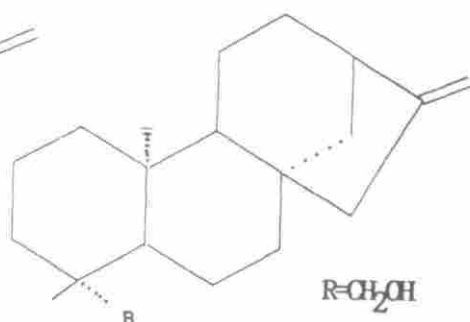
Acetato de longipilina (IV): Sólido blanco con Pf:163-165 °C; Rf: 0.53 en petrol:AcOEt (6:4), sílica gel. Coloración verde azulosa con $CoCl_2/H_2SO_4$. El espectro I.R. presenta absorciones en 1780 cm^{-1} , característico de una lactona, en 1740 y 1240 cm^{-1} (grupo acetato) y en 1720 cm^{-1} (grupo éster). 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 1. 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**.

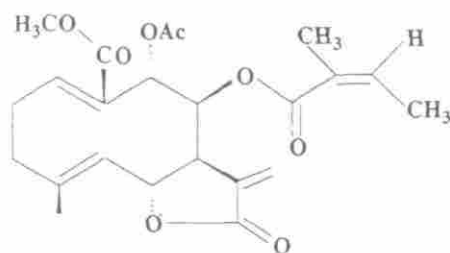
Del extracto etanólico, se aislaron e identificaron por comparación con patrones las flavonas: 3-metoxiquercetina y quercetina.



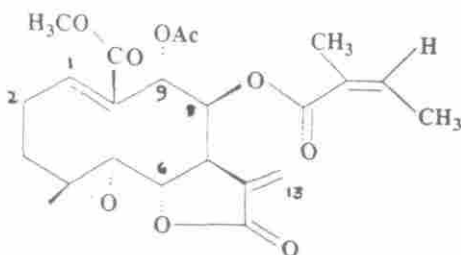
I.



II.

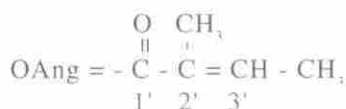
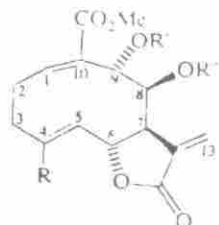


III.



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 Arcabucó a 3110 msnm. Las plantas fueron determinadas por el Doctor Santiago Díaz, 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 flocculó 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 etilo 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.

Acido Kaur-9(11)-16-dien-19-oico (I). Cristales blancos, PF: 156-158°C, Rf=0.74 (petrol-AcOEt 7:3, sílica gel); I.R. (cm^{-1}), 2900 (banda ancha, COOH), 1685 (C=O), 1650, y 872 (C=CH₂), 800 (C=CH-); ^1H NMR (CDCl_3) (ppm): 1.05 (s, CH₃), 1.28 (s,t-CH₃), 4.55 y 4.86 (C=CH₂), 5.24 (t,H-C-11). $[\alpha]_D^{25} = +42.8^\circ$ (C=0.97 CHCl_3).

Ent-kaur-16-en-19-ol (II). Cristales blancos, m.p. 138-140°C, $R_f=0.72$ (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); ¹HNMR (CDCl₃) (ppm): 0.95 (s, CH₃), 2.66 (H-13), 3.45 - 3.77 (q, AB-axial CH₂OH en C-4), 4.8 (C=CH₂). $[\alpha]^{21}_D = -62^\circ$ (C=0.7 CHCl₃).

Polimatin B (III). Cristales blancos mp. 124-126°C, $R_f: 0.65$ (petrol-AcOEt) 9:1, silica gel), ¹HNMR (CDCl₃) (ppm): 7.01(dd, J= 10.8, 11.7Hz, H-1),

Tabla 1. Desplazamientos Quimicos 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, $J=9$ Hz, 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, $\text{CH}_3\text{-C2'-OAng}$), 1.95(m, CH_3 en C3'O Ang). EIMS m/z 432(M⁺), 372, 272, 83(pico base) 55.
 $[\alpha]^{21}_D = +38^\circ$ (C=0.9 CHCl_3).

Acetato de Longipilina (IV). Cristales blancos, PF: 163°C (desc), Rf: 0.53 (petrol-AcOEt 6:4, silica gel); I.R. (CHCl_3) (cm^{-1}), 1780, 1740, 1720, 1650, 1220; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) (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 9.77 Hz, H-8), 5.83(d, $J=8.5$ Hz, 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.
 $[\alpha]^{21}_D = -21^\circ$ (C=1.1, CHCl_3).

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).
 $[\alpha]^{21}_D = -17^\circ$ (C=0.6, CHCl_3).

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. Pedrozo, de la Universidad Javeriana, Al Dr. Santiago Díaz del Herbario Nacional Colombiano y al Fondo Colciencias-Icfes-Icetex 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. Usubillaga, 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.