

CLUSIACITRAN B, UNA BENZOFENONA OBTENIDA DE HOJAS DE *Clusia ellipticifolia*

Jaime González G*. y Eduardo Martínez O.

*Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, A.A. 14490, Bogotá, Colombia.

Keywords: Guttiferae; *Clusia ellipticifolia*; Clusiacitran B; Benzofenona.

RESUMEN

De las hojas de *Clusia ellipticifolia*. Cuatrecasas, vel.aff. fue aislada clusiacitran B, una benzofenona recientemente encontrada en *C. multiflora*. Su estructura se determinó por espectroscopías IR, RMN-¹H, EM, y por comparación con muestras auténticas. También se muestra su comportamiento en una reacción de acetilación normal.

ABSTRACT

From leaves of *Clusia ellipticifolia*. Cuatrecasas, vel.aff., clusiacitran B was isolated. The structure of this benzophenone, early founded in *Clusia multiflora*, was determined by IR, ¹HNMR and MS.

INTRODUCCIÓN

Del género *Clusia*, ampliamente representado en Colombia, se han aislado metabolitos derivados de la 2,4,6-trihidroxibenzofenona. La presencia de grupos prenilo en el anillo proveniente del floroglucinol da origen a compuestos considerados como benzofenonas simples, con un anillo totalmente sustituido. A esta clase pertenecen las clusiafenonas A, 1; C,2; y D,3, vismiafenona B,4 e isovismiafenona B,5, aisladas de los frutos de *C. ellipticifolia* vel.aff.^[1].

En análisis practicados a las hojas de la misma especie se encontró una molécula con el núcleo del floroglucinol no totalmente sustituido, llamada clusiacitran B,6, separada previamente de *C. multiflora*^[2], la cual constituye el tema de esta comunicación, que contiene además los datos de RMN¹H y

de IR de los productos de reacción obtenidos de una acetilación normal, antes no publicados (figura 1.).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Un estudio detallado de los espectros IR (no publicado), RMN'H y EM de la sustancia cristalina 6 condujo a la estructura de una benzofenona con un anillo pentasustituido y una parte alifática importante constituida por tres ciclos, lo cual recuerda los novedosos compuestos clusiacitran A y B y los

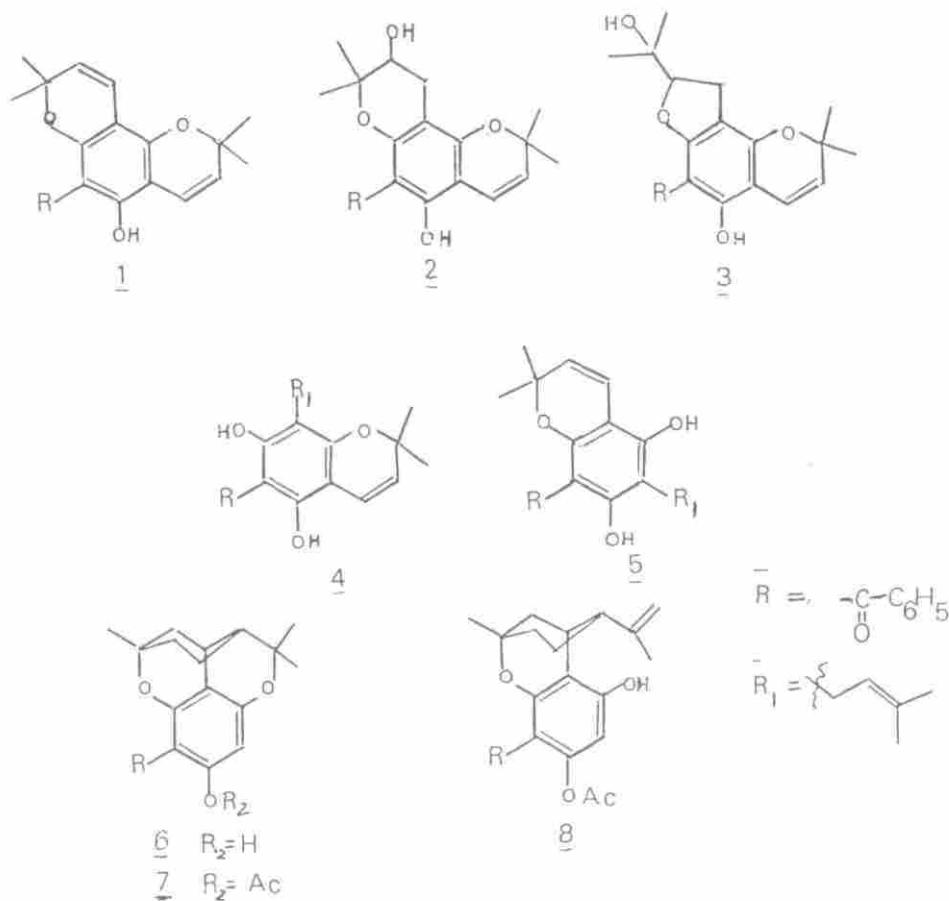


Figura 1.

clusiacicloles A y B^[2] que se semejan a los productos naturales rubrianina^[3], eriobrucinol e hidroxieriobrucinol^[4], canabiciclol^[5] y los compuestos de condensación citral-floroglucinoles^[6].

El pico base $m/z = 281$, indicativo de la pérdida de 83 una, se presenta en las sustancias de esta clase^[3], y el de $m/z = 203$ corresponde a una eliminación de C_6H_6 a partir del primero (figura 2.).

La igualdad de los espectros de RMN-¹H, IR, EM, así como las cromatografías practicadas con muestras auténticas de Clusiacitran B aseguran la identidad del metabolito en estudio.

La acetilación de la benzofenona extraída, produjo los derivados acetato de clusiacitran B, 7 y el acetil derivado, 8. Una vez iniciada la reacción se genera ácido acético, medio en el cual se produce la apertura del anillo dimetilpirano^[5]. Las estructuras 7 y 8 están soportadas por IR y RMN-¹H particularmente. El compuesto 7, no presentó bandas en IR en la región 3300 - 3500 cm^{-1} , en RMN¹H desapareció la señal $\delta = 12.09$, pero apareció el indicativo de la acetilación $\delta = 2.01$ (3H). El espectro de resonancia de 8 se diferencia del de clusiacitran B porque además de surgir el grupo acetilo $\delta = 2.05$ (3H) y la eliminación del OH a $\delta = 12.09$, se muestran dos picos anchos en $\delta = 4.86$ (1H) y 4.64 (1H) y uno en $\delta = 1.82$ (3H) aspecto propio del grupo $CH_3-C=CH_2$, que aparece en la estructura mostrada 8. Los datos anteriores no explicarían la estructura resultante si la apertura se hubiese efectuado en el otro anillo metilpirano. En IR la banda a 3434 cm^{-1} se atribuye al OH generado por la apertura del anillo debido al medio ácido, este grupo debe estar en la molécula resultante en una posición alejada del carbonilo, de lo contrario en RMN¹H aparecería señal de OH quelado, lo cual confirma que la reacción se sucede sobre el anillo antes indicado.

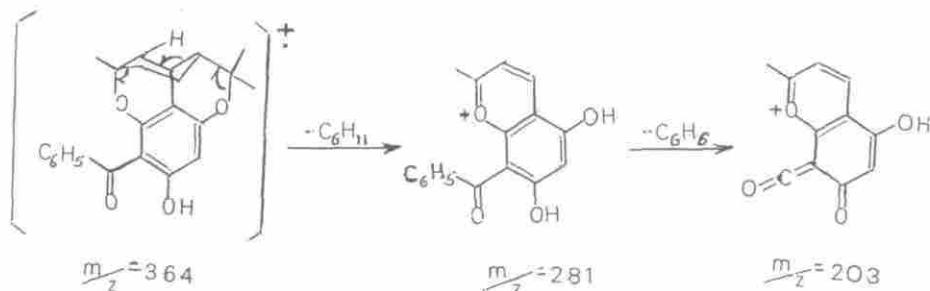


Figura 2.

PARTE EXPERIMENTAL

En septiembre de 1990 fueron colectadas hojas de *C. ellipticifolia*. Cuatrecasas, vel.aff. en el Jardín Botánico de Bogotá. La determinación botánica la realizó el Dr. Roberto Jaramillo del Instituto de Ciencias Naturales de la Universidad Nacional, un ejemplar testigo reposa en el Herbario Nacional Colombiano bajo el N° 344256.

630 g de hojas secas y finamente molidas se extrajeron sucesivamente con EP y MeOH. La solución metanólica se concentró y se le adicionó agua. Se produjo un precipitado (260 mg) separado por filtración y sometido a CC de SiO_2 y tolueno como solvente.

Clusiacytran B,6 Cristales amarillos, pf: 217-219 °C, sin corregir. IR_{película} $\mu \text{ cm}^{-1}$: 3434(ancho), 2973, 2928, 1630, 1590, 1566, 1470, 1454, 1423, 1382, 1323, 1307, 1141, 1124, 1082, 823, 795, 748, 705. RMN-¹H (90MHz, CDCl_3) δ : 12.49 (s, 1H, OH); 7.47 (m, 5H, C_6H_5); 6.09 (s, 1H, Ar.); 2.79 (ancho, 1H); 2.1 a 0.6 (señales multiples complejas); 1.53 (s, 3H); 1.1 (s, 3H); 0.75 (s, 3H). EM (entrada directa), 70 eV, m/z (int. rel.): [M⁺] = 364 (28.9); 349 (9); 281 (100); 203 (10); 105 (19.9); 77 (17.5); 69 (10.8).

Acetilación. 50 mg de clusiacytran B se disolvieron en mínima cantidad de Py y se agregó 1 ml de anhídrido acético, se dejaron en agitación 12 horas y a la mezcla obtenida se le adicionó H_2O , se extrajo con CHCl_3 , se eliminó el solvente y se separó por CCP. Se obtuvieron de **7** (12 mg) y **8** (9 mg).

Acetato 7. IR_{película} $\mu \text{ cm}^{-1}$: 2976; 2933; 1737; 1661; 1607; 1474; 1449; 1426; 1370; 1315; 1274; 1195; 1127; 1103; 1070; 1040; 785; 769; 731. RMN-¹H (90MHz, CDCl_3) δ : 7.79 - 7.36 (m, 5H, C_6H_5); 6.29 (s, 1H-Ar.); 2.88 (ancho, 1H); 2.01 (s, 3H); 1.55 (s, 3H); 1.10 (s, 3H); 1.02 (s, 3H); 1.9 - 0.8 (múltiples señales complejas).

Acetato 8. IR_{película} $\mu \text{ cm}^{-1}$: 3334 ancho; 2971; 2933; 2871; 1765; 1651; 1600; 1449; 1425; 1369; 1316; 1278; 1208; 1174; 1159; 1105; 909; 882; 732. RMN-¹H (90MHz, CDCl_3) δ : 7.85 - 7.35 (m, 5H, C_6H_5); 6.2 (s, 1H-Ar.); 4.86 (ancho, 1H); 4.64 (ancho, 1H); 3.34 (ancho, 1H); 2.05 (s, 3H); 1.80 (s, 3H); 0.78 (s, 3H); 2.3 - 0.6 (múltiples señales complejas).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comunidad Económica Europea (C.E.E) y a Colciencias el soporte económico para el desarrollo del trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. Martínez, O. E., González, G. J. and Delle Monache, F. *Phytochemistry*. **1994**. 36, 473.
2. González, G. J., Martínez, O. E. and Delle Monache, F. *Phytochemistry*. **1994**. 00, 000.
3. Combes, G., Vassort, Ph. and Winternitz, F. *Tetrahedron*. **1970**. 26, 5981.
4. Jefferies, P. R. and Worth G. K. *Tetrahedron*. **1973**. 29, 903.
5. Crombie, L. and Ponsford, R. *J. Chem. Soc. (c)*, **1971**, 796.
6. Crombie, L. and Ponsford, R. *J. Chem. Soc. (c)*, **1971**, 788.