

AVANCES EN EL ESTUDIO QUIMICO DEL LEPIDOPHYLLUM TOLA

Graziella Ormachea y Olga Lock de Ugaz*

Pontificia Universidad Católica del Perú

INTRODUCCION

Lepidophyllum tola (Cabrera) (*Parastrephia lepidophylla* Wedd) es una planta que crece en forma de arbustos ramosos de hasta 1.30 m de altura, distribuyéndose fitogeográficamente desde Patagonia hasta el Perú Central, entre los 3800 y 4200 msnm. Sus arbustos, bastante resinosos, son utilizados para la elaboración de ungüentos en el caso de fracturas óseas, para la cura de afecciones bronquiales, como tinte para algodón en color amarillo intenso, y como fuente de energía en la preparación de pan, otorgándole un olor muy peculiar [1-3].

Pocos estudios se han realizado sobre el género *Lepidophyllum* Sin. *Parastrephia*; Marini-Bettólo y col. reportan el aislamiento de la 4', 5-dihidroxi-3, 6, 7, 3'-tetrametoxiflavona de la *L. quadrangulare* [4-6]; Bohlman y col. de la metoxitremetona, p-coumaroiloxitremetona, escopoletina y umbeliferona, entre otros, de la *Parastrephia lepidophylla* recolectada en Bolivia [7]; Loyola y col. reportan asimismo, estos tres últimos compuestos, además de la 5, 7-dihidroxi-3, 8, 3', 4'-tetrametoxiflavona, para una especie de *P. quadrangularis* (Meyen) Cabrera, del norte de Chile [8]. Nosotros estamos ahora reportando el aislamiento e identificación de una fracción de hidrocar-

* PUCP, Departamento de Ciencias, Sección Química.

buros 1, así como de la umbeliferona 2. Las estructuras de dos flavonoides, 3 y 4, que también fueron aislados, no han sido completamente determinadas.

RESULTADOS Y DISCUSION

La fracción 1, sólido blanco de aspecto ceroso, de p.f. 63-65°C, mostró dos picos principales con t_r 60 y 67 por CGL, en columna OV-17 en Chrom. G con programa de temperatura de 220-280°C; sus concentraciones relativas fueron de 30.74 y 64.60% respectivamente. Por CG-EM presentaron iones a m/z (intensidad relativa): 408 (50), y 436 (45), para los que corresponden fórmulas moleculares $C_{29}H_{60}$ y $C_{31}H_{64}$. El IR y RMN- 1H fueron consistentes con las estructuras señaladas [9, 10].

El compuesto 2, de intensa fluorescencia azul, se presenta como agujas incoloras que subliman entre 160-170°C. Los valores espectroscópicos encontrados corresponden a los de la umbeliferona; estos son: IR $\nu_{\text{máx}}^{\text{KBr}}$, cm^{-1} : 3410 (OH), 1705 (CO), 1600, 1560, 1500, 1450 (C=C aromático), 1230, 1125 (C-O de lactona, $-\alpha, \beta$ -insaturada); UV $\lambda_{\text{máx}}^{\text{MeOH}}$, nm, 324, + NaOAc 371, + H_3BO_3 324; RMN- 1H , δ ppm, H-3 6.16 (d, J=9.5 Hz), H-4 7.68 (d, J=9.5 Hz), H-5 7.34 (d, J=9.0 Hz), H-6 6.80 (dd, J=9.0 Hz, J=2.2 Hz), H-8 6.86 (d, J=2.2 Hz), O-H 10.30 (s). Estos datos concuerdan con los reportados [11, 13-15].

De la llamada fracción rica en flavonoides, polvo amarillo oscuro, conteniendo por lo menos seis componentes, fueron separados los flavonoides 3 y 4, los que dieron positivos a la reacción de Shinoda. El compuesto 3, sólido amarillo claro, presentó absorciones en el UV a 346 y 275 nm y el compuesto 4, sólido brillante, amarillo intenso, a 341, 296 h y 274 nm. Ambos fueron sometidos a otras mediciones en el UV en presencia de reactivos de desplazamiento: NaOMe, $AlCl_3$, $AlCl_3/HCl$, NaOAc y NaOAc/ H_3BO_3 , pudiéndose determinar solamente la ausencia de grupo hidroxilo en posición 7 y su posible presencia en posiciones 5 y 4' [16]. El modelo de sustitución podría determinarse completamente con los espectros de RMN y de masas.

PARTE EXPERIMENTAL

Los puntos de fusión se tomaron en un aparato Fischer-Johns y no están corregidos. Los espectros fueron medidos en equipos Kratos MS-25 (EI 70 eV), Bruker WP-80FT, Perkin Elmer IR 577 y UV 552; el cromatograma en un PE 3920 B.

Las ramas de *L. tola* (600 g), planta recolectada en el departamento de Puno a 4100 msnm, en los meses de diciembre de 1981 y agosto de 1982, fueron secadas, molidas y extraídas con $CHCl_3$ en un soxhlet, por 50 horas. Por

concentración a presión reducida, se obtuvo un residuo resinoso, que por tratamiento con etanol dejó un sólido de aspecto ceroso, fracción 1, y una solución etanólica. A la solución obtenida se le añadió gradualmente una solución de $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ al 70/o, precipitando las sales de plomo. La solución residual fue concentrada y extraída con CHCl_3 , separada por CC utilizando columnas secas (columnas de teflón de 2.5 de diámetro), en silica gel 60 como adsorbente y en el sistema tolueno: EtOAc (2:1), observándose tres fracciones tanto a la luz visible como bajo la luz UV. Se separó la fracción de fluorescencia azul y fue nuevamente eluida en una pequeña columna con metanol, obteniéndose el compuesto 2. Las sales de plomo fueron suspendidas en metanol, se pasó una corriente de H_2S , se separó el filtrado, el que fue concentrado y eluido con metanol de una columna en Sephadex LH-20, obteniéndose la fracción rica en flavonoides. Por CCD preparativa en silica gel HF₂₅₄ (tolueno: EtOAc, 3:2), se logró aislar dos de ellos, compuestos 3 y 4, que fueron purificados por CC en silica gel 60, en el mismo sistema de elución.

Agradecimientos: A los Dres. M. Tempesta y Rattanaporn Promsattha de la Universidad de Missouri, USA, por el CG-EM, dentro del aporte de la International Organization for Chemical Sciences in Development, IOCD; al Dr. O. Tovar del Museo de Historia Natural de la UNMSM por la clasificación botánica y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la subvención parcial a esta investigación.

REFERENCIAS

1. Weberbauer, A. (1945) **El Mundo Vegetal de los Andes Peruanos**. Ed. Lumen, S.A. Lima.
2. Chávez, N.A. (1977) **La Materia Médica en el Incanato**. Ed. Mejía Baca. Lima.
3. Tovar, O. Comunicación privada.
4. Marini-Bettólo, G.B. (1948) *Ricerca Scientifica*, **18**, 627.
5. Marini-Bettólo, G.B. (1950) *Ann. Chem.* **40**, 211.
6. Marini-Bettólo, G.B., Chiavarelli, S., Casinovi, C.G. (1957) *Gazz. Chim. Ital.*, **87**, 1185.
7. Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C. (1980) **Identificación Espectrométrica de Compuestos Orgánicos**. Ed. Diana. México.

8. Bohlman, F., Fritz, V. and King, M.R. (1979) *Phytochem.* **18**, 1403.
9. Loyola, L.A., Naranjo, J., and Morales, G. (1985) *Phytochem.* **24**, 1871.
10. Eglinton, G., González, A.G., Hamilton, R.J., Raphael, R.A. (1962) *Phytochem.* **1**, 89.
11. Méndez, J., Lojo, M.I. (1969) *Microchem. J.* **14**, 567.
12. Murray, R.D.H., Méndez, J., Brown, S.A. (1982) **The Natural Coumarins**. Ed. John Wiley, Bristol.
13. Horowitz, R.M. and Genteli, B. (1960) *J. Org. Chem.* **25**, 2183.
14. Pozzi, H., Sánchez, E., Comin, J. (1967) *Tetrahedron*, **23**, 1129.
15. Chateerjee, A., Sarkar, S., and Shoolery, J.N. (1980) *Phytochem.* **19**, 2219.
16. Mabry, T.J., Markham, K.R., and Thomas, M.B. (1970) **The Systematic Identification of Flavonoids**. Springer, N.Y.