

# 1,3-DIARILPROPANOS EN MADERA DE *IRYANTHERA TRICORNIS*\*

LUZ M. SALAZAR V.\*  
LUIS E. CUCA S.\*  
JUAN C. MARTINEZ V.\*

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

Key Word Index: *Iryanthera tricornis*; Myristicaceae; 1,3-diaril-propanes; Virolanes.

## RESUMEN

Del extracto bencénico de la madre del tronco de *Iryanthera tricornis* fueron aislados tres diarilpropanos: 1-(4'-hidroxi-2'-metoxifenil)-3-(4"-hidroxi-3"-metoxifenil)-propano (**1a**), 1-(2',4'-dihidroxifenil)-3-(3",4"-metilenedioxifenil)-propano (**1b**) y 1-(2',4'-dihidroxifenil)-3-(4",5"-metilenedioxi-2"-metoxifenil)-propano (**1c**). Estas sustancias ya son conocidas en la literatura, pero algunos datos físicos y espectroscópicos de ellas y de sus acetatos se describen aquí por primera vez.

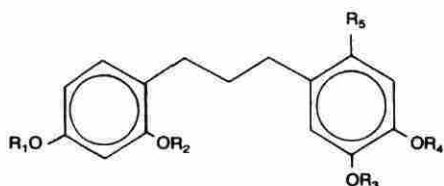
## ABSTRACT

Benicenic extract of the trunk wood of *Iryanthera tricornis* contains 1-(4'-hydroxy-2'-methoxyphenyl)-3-(4"hydroxy-3"-methoxyphenyl)-propane (**1a**), 1-(2',4'-dihydroxyphenyl)-3-(3",4"-methylenedioxy-phenyl)-propane (**1b**) and 1-(2',4'-dihydroxyphenyl)-3-(2"-methoxy-4",5"-methylenedioxyphenyl)-propane (**1c**). With the reisolation of this known diarylpropanes was possible to complete the spectroscopical data of them and theirs acetates.

## INTRODUCCION

*Iryanthera tricornis* Ducke (Myristicaceae) es una especie que se encuentra en la región amazónica de Colombia (Vaupés, Amazonas y Caquetá) y del Brasil (Ríos Solimoes y Javari), conocida con los nombres nativos "Punán" y "Apuna". En los estudios realizados sobre siete especies (1-6) del género *Iryanthera* se han encontrado principalmente 1,3- diarilpropanos, cosa que también ocurrió en el presente trabajo sobre *I. tricornis*. De ella se aislaron e identificaron los tres diaril propanos **1a**, **1b** y **1c**, que ya habían sido aislados de la misma especie (5), pero en este trabajo se completan algunos datos físicos y espectroscópicos, no descritos en la literatura, para las sustancias y sus derivados acetilados.

\* Parte 9 de la serie "Química de las Myristicaceae Colombianas", para la parte 8 ver referencia (7).



1a R<sub>1</sub> = R<sub>4</sub> = R<sub>5</sub> = H, R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>

1b R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = R<sub>5</sub> = H, R<sub>3</sub> = R<sub>4</sub> = CH<sub>2</sub>

1c R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H, R<sub>3</sub> = R<sub>4</sub> = CH<sub>2</sub>, R<sub>5</sub> = OCH<sub>3</sub>

1d R<sub>1</sub> = R<sub>3</sub> = R<sub>5</sub> = H, R<sub>2</sub> = R<sub>4</sub> = CH<sub>3</sub>

## RESULTADOS Y DISCUSION-

Los compuestos **1a**, **1b** y **1c** fueron caracterizados como ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ar' por las señales de los CH<sub>2</sub> en sus espectros de RMN<sup>1</sup>H en δ 1.65-2.10 (m,2H) y 2.5-2.6 (t, J = 7Hz, 4H) y en sus espectros de RMN<sup>13</sup>C en δ 29.21, 31.79 y 35.34 para la **1a**, 29.63, 32.68 y 35.67 para **1b** y 28.76, 29.55 y 30.32 para **1c**. Los sustituyentes de cada anillo fueron determinados inicialmente por sus espectros de masas en los que se obtienen picos intensos debidos a iones tipo tropilio, formados por la fragmentación benflica de cada anillo y cuyos valores e interpretación se observa en la tabla No. 1.

TABLA 1

Picos importantes en el EM de **1a**, **1b**, **1c**  
y los sustituyentes del respectivo ión.

	1a	1b	1c
M <sup>+</sup>	288 (43)	272 (64)	302 (12)
ArCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	137 (100)	135 (60)	165 (100)
Sust. Ar	hidroximetoxi	metilenodioxi	metoximetilenodioxi
Ar'CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	137 (100)	123 (72)	123 (56)
Sust. Ar'	hidroximetoxi	dihidroxi	dihidroxi

La posición de los sustituyentes de cada anillo se estableció con la ayuda de los espectros de RMN<sup>13</sup>C de las sustancias puras y de sus derivados acetilados. Para las asignaciones de las señales se utilizaron los datos de patrones descritos en la literatura y el del patrón **1d** (aislado de madera de *Virola sebifera*) del cual no se habían publicado las asignaciones y lo hacemos por primera vez, basados en los espectros tomados con la secuencia de pulsos DEPT (Fig. 1).

La sustancia **1b** se describe en este trabajo como un sólido blanco, mientras que en literatura (5) ésta descrita como un aceite, indicativo de que la primera vez que la aislaron posiblemente tenía una impureza que no le permitía cristalizar.

Las sustancias del tipo 1,3-diarilpropano (virolanos) que se han aislado de especies de la familia Myristicaceae están ampliamente distribuidas en los géneros *Virola* (de 11 especies) e *Iryanthera* (de 7 especies), pero solamente se han obtenido de la madera.

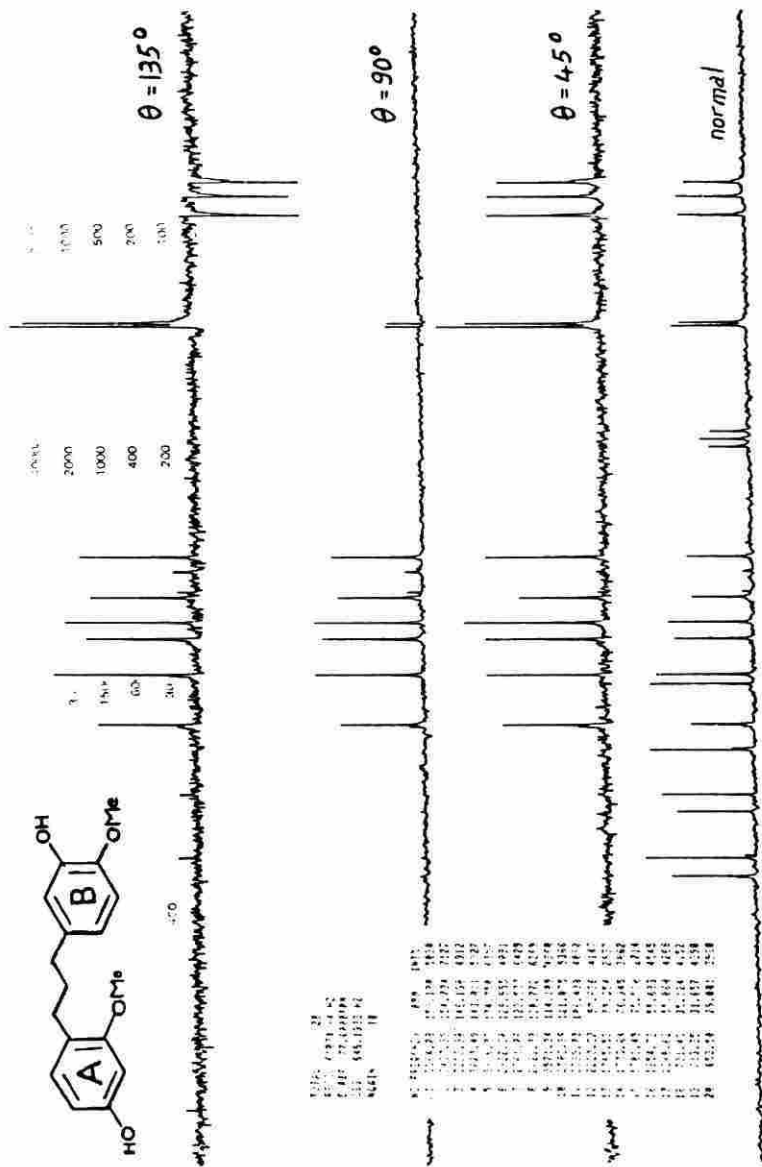


FIGURA 1. Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de la sustancia patrón **1d**. Técnica DEPT (22.5 MHz)

## PARTE EXPERIMENTAL-

**Material vegetal:** La muestra utilizada fue recolectada en Marzo de 1985, en los terrenos de la Corporación Araracuara (El Inchi), Departamento del Caquetá. Una muestra testigo se encuentra clasificada en el Herbario Amazónico de la Corporación Araracuara bajo el número 545. La madera del tronco de *I. tricornis*, libre de corteza, se secó, se cepilló para obtener virutas y éstas se pulverizaron en un molino de cuchillas.

**Aislamiento de los constituyentes.** Una muestra seca y molida (12.5 Kg) se sometió a percolación con etanol y el extracto etanólico (232 g) se extrajo con benceno en Soxhlet. Después de eliminar el benceno, por destilación a presión reducida, se obtuvo una pasta blanda (48.5 g) y parte de ella (24 g) fue sometida a Cromatografía de Columna (CC) de sílica-gel (350 g) eluyendo con benceno-AcOEt (8:2), obteniéndose las fracciones I hasta VI.

Las fracciones I (2.60 g), II (1.57 g) y III (7.38 g) estaban constituidas, según sus espectros de RMN<sup>1</sup>H, por compuestos alifáticos, principalmente triglicéridos y ceras. La fracción IV (3.80 g), sometida en forma sucesiva a las siguientes cromatografías:

a) cromatografía líquida al vacío (CLV) (7) eluyendo con benceno, b) CC eluyendo con CHCl<sub>3</sub>-acetona (9:1) y c) CC eluyendo con éter etílico-éter de petróleo (7:3), produjo **1a** (96 mg), **1b** (158 mg) y **1c** (310 mg). El uso de los dos eluyentes diferentes para las dos CC b) y c) fue necesario porque las sustancias **1b** y **1c** presentan el mismo R<sub>f</sub> (0.19 en sílica de 0.3 mm) pero diferente del de **1a** (R<sub>f</sub> = 0.35), cuando se eluye con CHCl<sub>3</sub>-acetona (9:1), mientras que cuando el eluyente es éter etílico de petróleo (7:3), las sustancias que presentan el mismo R<sub>f</sub> son **1a** y **1b** (0.38 en sílica de 0.3 mm) pero diferente de **1c** (R<sub>f</sub> = 0.34). De la fracción V (2.66 g) por CC, eluyendo con éter etílico-éter de petróleo (7:3), se obtuvieron **1b** (344 mg) y **1c** (1120 mg). La fracción VI (0.45 g) estaba constituida por sustancias muy polares y no se trabajó.

**1-(4'-hidroxi-2'-metoxifenil)-3-(4"-hidroxi-3"-metoxifenil)-propano (1a).** RMN<sup>13</sup>C (22.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS)  $\delta$ : 29.21 (C-2), 31.79 (C-1), 35.34 (C-3), 55.23 (OCH<sub>3</sub>-3"), 55.83 (OCH<sub>3</sub>-2"), 98.86 (C-3'), 106.39 (C-5'), 111.05 (C-2"), 114.12 (C-5"), 120.95 (C-1'), 122.89 (C-6"), 130.16 (C-6'), 134.79 (C-1"), 143.44 (C-4"), 146.31 (C-3"), 154.96 (C-4'), 158.48 (C-2'). Para otros datos y los del derivado acetilado ver referencias (1) y (8).

**1-(2',4'-dihidroxiifenil)-3-(3", 4"-metileno-dioxifenil)-propano (1b).** PF. 100-101°C (benceno-acetona). RMN<sup>13</sup>C (22.5 MHz, acetona-d<sub>6</sub>, TMS)  $\delta$ : 29.63 (C-2), 32.68 (C-1), 35.67 (C-3), 100.95 (OCH<sub>2</sub>O), 103.06 (C-3'), 107.15 (C-5'), 108.27 (C-2"), 109.12 (C-5"), 120.15 (C-1'), 121.18 (C-6"), 130.76 (C-6'), 137.03 (C-1"), 147.85 (C-3"), 148.03 (C-4"), 156.12 (C-4'). **Diacetato de (1b).** RMN<sup>13</sup>C (22.5MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS)  $\delta$ : 20.72 (CH<sub>3</sub>COO-2"), 21.05 (CH<sub>3</sub>COO-4'), 29.12 (C-2), 31.64 (C-1), 35.22 (C-3), 100.74 (OCH<sub>2</sub>O), 108.11 (C-6"), 108.79 (C-3"), 115.96 (C-3'), 119.10 (C-5'), 121.22 (C-2"), 130.37 (C-6'), 131.51 (C-1'), 135.98 (C-1"), 147.57 (C-4" y C-5"), 149.01 (C-2' y C-4'), 169.11 (CH<sub>3</sub>COO-2' y 4'). Para otros datos ver referencias (1), (5) y (8).

1-(2',4'-dihidroxifenil)-3-(4'',5''-metilenodioxo-2'')-metoxifenil)-propano (1c). Para los datos de RMN<sup>13</sup>C de la sustancia y su diacetato ver referencia (6) y para otros datos referencia (1).

1-(4'-hidroxi-2'-metoxifenil)-3-(3''hidroxi-4''-metoxifenil)-propano (1d). RMN<sup>13</sup>C (22.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS)  $\delta$  : 29.00 (C-2), 35.12 (C-3), 55.06 (OCH<sub>3</sub>-3''), 55.68 (OCH<sub>3</sub>-2'), 98.89 (C-3'), 106.50 (C-5'), 111.08 (C-2''), 114.11 (C-5''), 120.77 (C-1'), 122.53 (C-6''), 129.96 (C-6'), 134.75 (C-1''), 143.01 (C-3''), 146.18 (C-4''), 154.79 (C-4'), 158.18 (C-2'). Para otros datos espectroscópicos ver referencia (8).

## AGRADECIMIENTOS

Manifetamos nuestros agradecimientos al Departamento de Química de la Universidad Javerina por permitimos la utilización del equipo de RMN y a las siguientes entidades por la ayuda financiera: Corporación Araracuara, Programa de Investigación Fitoquímica de la Segunda Expedición Botánica-Colciencias y al Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia.

## BIBLIOGRAFIA

1. De Lima, R.A., Franca, N.C., Díaz, P.P. and Gottlieb, O.R., *Phytochemistry* **14**, 1831-33 (1975).
2. De Almeida, M.E.L. et al., *Phytochemistry* **18**, 1015-20 (1979).
3. Braz Filho, R., Díaz, P.P. and Gottlieb, O.R., *Phytochemistry* **19**, 455-59 (1980).
4. Braz Filho, R., Gottlieb, O.R. and Da Silva, M.S. *Phytochemistry* **19**, 1195-97 (1980).
5. Da Silva, J.J., Giesbrecht, A.M., De Alvarenga, M.A. e Gottlieb, O.R., *Acta Amazónica* **14** (3-4), 455-57 (1984).
6. Díaz, P.P. and De Díaz, A.M., *Phytochemistry* **25**, 2395-97 (1986).
7. Von Rotz, R., Cuca, L.E. y Martínez, J.C., *Rev. Colombiana de Química* **16**, (1-2), 51-55 (1987).
8. Moraes, A.A., Braz Filho, R. and Gottlieb, O.R., *Phytochemistry* **24**, 3023-28 (1985).