

## COMUNICADO CORTO

# HIDROCARBUROS SESQUITERPENICOS PRESENTES EN ESPECIES DEL GENERO *Clusia*

Jaime González, Eduardo Martínez, Bárbara Moreno, Franco Delle Monache\*.  
Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia, A.A. 14490, Santafé  
de Bogotá, Colombia.

\*Istituto di Chimica. Università Cattolica del Sacro Cuore, Largo Francesco Vito 1,  
00168 Roma, Italia.

**Keywords:** Guttiferae; *Clusia eugenioides*, *C. minor*, *C. criuva*, *C. sandiensis*;  
sesquiterpenes.

### RESUMEN

De los extractos de los frutos de *C. sandiensis*, *C. minor* y *C. criuva* y de las raíces de *C. eugenioides*, se separaron por Cromatografía de Columna, unas fracciones oleosas incoloras, constituidas en gran mayoría por hidrocarburos sesquiterpénicos y derivados oxigenados de éstos. La identificación de los compuestos se efectuó por Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masas.

### ABSTRACT

From fruit extracts of *C. sandiensis*, *C. minor*, and *C. criuva* and from roots of *C. eugenioides* we have obtained by Column Chromatography, some colorless oil fractions, which contain sesquiterpene hydrocarbons mainly, and oxygenated derivatives, too. The compounds were identified by Gas Chromatography and Gas Chromatography-Mass Spectrometry.

### INTRODUCCION

Durante el desarrollo del estudio fitoquímico de los frutos de *Clusia grandiflora*. Split., una fracción cromatográfica proveniente del extracto en éter de petróleo, se presentó como un aceite incoloro, que por sucesivas purificaciones dio una mezcla que contenía como producto mayoritario isoacariofileno (1).

La presencia de hidrocarburos sesquiterpénicos ampliamente distribuidos en la naturaleza, no reportados previamente en el género *Clusia* (fam. Guttiferae, sub-fam. Clusioideae), condujo al examen cuidadoso de otras especies bajo estudio. En esta comunicación se presentan los resultados del análisis de la fracción menos polar separada de los extractos de los frutos de *C. criuva*, camb., *C. sandiensis*. Engl., *C. minor*. L. y de las raíces de *C. eugenioides*. Planch et Lind.

## PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras vegetales fueron obtenidas así: *C. eugenioides* se colectó en el Km 50 de la carretera Bogotá - Sylvania. Un ejemplar testigo reposa en el Herbario Nacional, No. 242583. Las fracciones cromatográficas de *C. criuva*, *C. sandiensis* y *C. minor* fueron enviadas para su estudio por el profesor Franco Delle Monache. Las raíces de *C. eugenioides* secas y finamente molidas, se extrajeron con éter de petróleo y el extracto se pasó por cromatografía de columna ( $\text{SiO}_2$ ) con hexano como eluyente. La primera fracción obtenida se analizó por cromatografía de gases (CG) y cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM).

Así mismo las primeras fracciones separadas por cromatografía de columna, de los extractos de los frutos de las otras tres especies, se sometieron a CG y CG-EM.

Las muestras se diluyeron al 1% en acetona. En CG se utilizaron dos columnas capilares: Carbowax 20M y OV-101. Las condiciones de operación fueron: T. de Inyector- Detector 250°C. y gradiente de temperatura en la columna de 50 a 200°C a 2°C/min. Nitrógeno como gas de arrastre con flujo de 2 mL/min. Se emplearon dos equipos: Hewlett Packard 5890A y Shimadzu GC-7A. Para la CG-EM se utilizó un modelo Hewlett Packard 5890A acoplado con un detector de masas y un espectrómetro Shimadzu 9020DF.

## RESULTADOS Y DISCUSION

La cromatografía de gases mostró perfiles cromatográficos complejos con señales bien definidas. Las señales de mayor intensidad fueron objeto de estudio mientras que las presentes en mínima proporción, prácticamente trazas, no se tuvieron en cuenta. Se pasó una mezcla de parafinas patrones de  $\text{C}_{10}$  a  $\text{C}_{30}$  en las mismas condiciones de operación descritas previamente, para determinar los índices de Kovats (2.3), los cuales se utilizaron como parámetros en el orden de salida de los componentes, dada la dificultad para conservarlos como índices de identificación inequívoca.

La CG-EM permitió obtener los espectros de masas de los constituyentes mayoritarios de cada una de las muestras en referencia. Para la identificación de las sustancias se determinó el peso molecular y la aparición de señales importantes, entre otras

Tabla 1. Sesquiterpenos presentes en especies del género *Clusia*

Compuesto	PM	sandiensis fruto	minor fruto	eugenioides raíz	grandiflora fruto
$\alpha$ -cubebeno	204		+		
$\alpha$ -ilangeno	204	+			
Cipereno	204			+	
$\alpha$ -cedreno	204			+++	
sesquiterpeno	204	+			
$\beta$ -cariofileno	204		+		
$\beta$ -Cedreno	204			+	
sesquiterpeno	204			+	
isocariofileno	204				+++
sesquiterpeno	204			+	
$\alpha$ -amorfo	204	+++	+		
sesquiterpeno	204		+		
$\beta$ -selineo	204	+			
valenceno	204	+			
$\alpha$ -muuruleno	204	+			
sesquiterpeno	204	+			
$\alpha$ -curcumeno	202			++	
calameneno	202	+		+	
$\alpha$ -calacoreno	200	+			
sesquiterpeno	204	+			
vetiveneno	202	+			
sesquiterpeno	202	+			
cedrano	206			++	
cariofilen oxido	220	++	+++		
sesquit, oxido	220		+		
cedaleno	198		+		
sesquiterpen oxido	220		+		
$\alpha$ -curcumen oxido	218			+	

Nota: + alrededor del 5%; ++ entre 10 y 20%; +++ mayor del 20%.

$m/z = M^+ - 43$ , ésta no utilizada como una novedad estructural especial pero sí como una característica de los mono y sesquiterpenos (4).

Además de hidrocarburos sesquiterpénicos se detectaron otros componentes; en *C. eugenioides* se encontraron decanoato de hexenilo, ftalato de dimetilo (¿contaminante?); en *C. minor* el aldehído  $C_9H_{14}O$ ,  $n-C_{29}H_{60}$  y en *C. criuva* 3-heptanol y dos isómeros del acetato de tetradecilo; en esta especie no se apreció la presencia de hidrocarburos sesquiterpénicos en las condiciones reportadas.

La aparición de constituyentes con pesos moleculares superiores en 16 o 18 u.m.a al peso molecular normal, permitió postular la presencia de alcoholes u oxi-

derivados de los hidrocarburos presentes, algo usual cuando las muestras a estudiar se demoran algún tiempo en procesarlas, como en el presente caso. Las señales a  $m/z = M^+$ ,  $M^+ - 15$ ,  $M^+ - 18$  y  $M^+ - 31$  detectables en los alcoholes y difícilmente apreciables en los epóxidos sugirió su diferenciación.

Los datos espectrales y los índices de retención en los dos sistemas se compararon con la información reportada en la literatura (4.5). En la tabla de resultados únicamente se incluyen los componentes donde se obtuvo coincidencia total de los espectros, pues es bien conocido el hecho que en este grupo de sustancias los espectros son muy similares.

En la tabla 1 se muestran los nombres de los compuestos identificados para cada una de las especies analizadas. Se indican los pesos moleculares correspondientes y se propone el tipo de derivado oxigenado presente. De igual forma se incluyen los resultados del análisis de los frutos de *C. grandiflora* reportados (1). La cantidad relativa de cada componente, estimada en forma aproximada a partir de los datos de CG se da con señales (+) como se muestra al pie de la tabla.

Es importante tener en cuenta que los resultados obtenidos muestran diferencias notables entre las especies pertenecientes a secciones diferentes dentro del género, de acuerdo a la clasificación de Engler, lo cual podría ser un aporte significativo desde el punto de vista sistemático. Por otra parte algunos hidrocarburos sesquiterpénicos han despertado gran interés en relación a su potencial utilidad en el control biológico de plagas.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comunidad Económica Europea (C.E.C) por la valiosa ayuda prestada para la realización del trabajo.

## BIBLIOGRAFIA

1. J. González, T. arias, B. Moreno y B. Arias. *Rev. Col. de Química*, 1988, **17**, 89.
2. W. Jennings and T. Shivamoto "Qualitative Analysis of Flavor and Fragrances Volatiles by Glass Capillary Gas Chromatography" Academic Press 1980.
3. N. H. Andersen and M.S. Falcone *J. of Chromatography* 1969, **44**, 52.
4. M.G. Moshonas and E. D. Lund. "The Flavour Industry" 1970, **1**, 375.
5. S. K. Ramaswami, P. Bricese, R. J. Gargiullo and T. von Geldern. *Proceedings of the 10th International Congress of Essential Oils, Fragrances and Flavors*. B. M. Lawrence, B. D. Mookherjee and B. J. Willis-Editors. Washington D.C. 1986, 951.